



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Joana Sofia de Brito Vieira

**REVESTIMENTOS ANTIMICROBIANOS PARA
APLICAÇÃO EM TECIDOS DE USO HOSPITALAR**

Dissertação no âmbito do Mestrado em Engenharia Mecânica, Ramo Produção e Projeto orientada pela Doutora Sandra Maria Fernandes Carvalho e Doutora Sandra Maria Alves da Cruz e apresentada à unidade orgânica de Dissertação de Mestrado ao Departamento de Engenharia Mecânica, da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra.

Julho de 2023

1 2



9 0

FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE
COIMBRA

Revestimentos antimicrobianos para aplicação em tecidos de uso hospitalar

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica na Especialidade de Produção e Projeto

Antimicrobial coatings for application on hospital textiles

Autor

Joana Sofia de Brito Vieira

Orientadores

Professora Doutora Sandra Maria Fernandes Carvalho

Doutora Sandra Maria Alves da Cruz

Júri

Presidente Professor Doutor João Carlos Barbas de Oliveira
[Professor da Universidade de Coimbra]

Orientador Investigadora Doutora Sandra Maria Alves da Cruz
[Investigadora do Instituto Pedro Nunes]

Vogais Investigadora Doutora Isabel Soares de Carvalho
[Investigadora da Universidade do Minho]

Agradecimentos

Em primeiro lugar, quero deixar um agradecimento à Professora Doutora Sandra Carvalho e à Doutora Sandra Cruz pela orientação, disponibilidade, apoio, simpatia e conhecimentos transmitidos ao longo deste projeto.

Agradeço ao Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra e ao Instituto Pedro Nunes pela disponibilização dos laboratórios e equipamento necessário para a realização deste projeto.

Agradeço à Daniela Santo por toda a ajuda nos testes laboratoriais.

Agradeço à minha família e amigos, pelo apoio e motivação que me deram durante o meu percurso académico.

A todos, muito obrigada.

Resumo

Nos setores médicos a higiene é considerada um dos fatores mais importantes para não ocorrer a propagação de doenças, uma vez que os doentes tem falta de defesas e o ambiente é propício a infeções, para isso os hospitais devem apresentar ambientes sempre limpos e os profissionais de saúde devem utilizar equipamentos de proteção individual antimicrobianos, uma vez que os têxteis são um excelente meio de crescimento de diferentes microrganismos.

A contaminação dos equipamentos de proteção individual estão relacionadas com o aumento da mortalidade. Devido a este facto, há muito tempo que existe interesse em melhorar o desempenho dos têxteis destinados à utilização médica, para proteger tanto os doentes como os profissionais de saúde da contaminação e propagação de doenças, para isso é necessário inibir o crescimento bacteriano nesses tecidos.

Os têxteis usados em ambiente hospitalar, além de proteção antimicrobiana necessitam também de outras propriedades, tais como a hidrofobicidade.

Com esse objetivo, uma das técnicas utilizadas que tem tido um grande crescimento nos últimos anos é a Pulverização Catódica. Neste trabalho irá ser analisado como a utilização da Pulverização Catódica na aplicação de um filme de Diamond-like Carbon (DLC) dopado com Cobre (Cu) em têxteis se comporta e se o objetivo dos substratos obterem propriedades hidrofóbicas e antimicrobianas é alcançado.

Conclui-se que os revestimentos apresentam uma boa adesão aos substratos escolhidos (Algodão, Jersey e Tecido Não Tecido), bem como boas propriedades hidrofóbicas. Porém, não apresentarem propriedades antimicrobianas.

Palavras-chave: Têxteis Médicos, Superfície Antibacteriana, Hidrofóbico, Pulverização Catódica, Filmes de DLC/Cu

Abstract

In medical sectors, hygiene is considered one of the most important factors to prevent the spread of disease, since patients lack defenses and the environment is conducive to infections, which are associated with increased mortality, so hospitals must present environments that are always clean and health professionals must use personal protective equipment antimicrobial, since textiles are an excellent medium for the growth of different microorganisms.

The contamination of personal protective equipment is related to increased mortality. Due to this fact, there has long been interest in improving the performance of textiles intended for medical use to protect both patients and health care workers from contamination and spread of disease, to do this it is necessary to inhibit bacterial growth in these textiles.

The textiles used in hospital environment, besides antimicrobial protection also need other properties, such as hydrophobicity.

With this objective, one of the techniques used that has had a great growth in recent years is the Cathodic Spraying. In this work it will be analyzed how the use of Cathodic Sputtering in the application of a Diamond-like Carbon (DLC) film doped with Copper (Cu) in textiles behaves and if the goal of the substrates to obtain hydrophobic and antimicrobial properties is achieved.

It is concluded that the coatings show good adhesion to the chosen substrates (Cotton, Jersey and Nonwoven Fabric) as well as good hydrophobic properties. However, they do not present antimicrobial properties.

Keywords: Medical Textiles, Antibacterial Surface, Hydrophobic, Cathodic Sputtering, DLC/Cu films

ÍNDICE

Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas	x
Simbologia e Siglas	xi
Simbologia.....	xi
Siglas	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objetivos do trabalho.....	2
1.2. Estrutura da dissertação	2
2. Estado de Arte	3
2.1. Têxteis hospitalares.....	3
2.2. Características do material para que não ocorra adesão bacteriana.....	6
2.3. Técnicas de modificação superficial utilizadas em têxteis	8
2.4. Diamond-Like Carbon	10
2.4.1. Métodos de Deposição	11
2.4.2. Propriedades do DLC	13
2.4.3. Elementos dopantes do DLC	15
2.4.4. Cobre	16
3. Materiais e Métodos	21
3.1. Materiais	21
3.1.1. Preparação das Amostras.....	21
3.1.2. Processo de Pulverização Catódica por Magnetron.....	22
3.2. Técnicas de Caracterização.....	24
3.2.1. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) e Espectrómetro de Raios X de Energia Dispersiva (EDS)	24
3.2.2. Difração de Raio-X.....	25
3.2.3. Ângulos de Contacto	26
3.2.4. Energia de Superfície.....	27
3.2.5. Teste de Adesão.....	29
3.2.6. Teste Antibacteriano.....	30
4. Análise e Discussão de Resultados.....	33
4.1. Análise Morfológica, Física e Química	33
4.2. Difração de Raios-X	35
4.3. Teste de Adesão	36
4.4. Ângulos de Contacto.....	37
4.5. Energia de Superfície.....	38
4.6. Testes Antibacterianos	39
5. Conclusões e prespetivas futuras.....	43
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de Fissão Binária	7
Figura 2: Diagrama de Fase Ternária	11
Figura 3: Taxa de pulverização catódica dos vários elementos químicos.....	23
Figura 4: Lei de Bragg.....	26
Figura 5: Ângulo de Contacto	26
Figura 6: Representação das moléculas na gota em contacto com o ar	27
Figura 7: Resultados possíveis no teste de adesão	29
Figura 8: Imagem SEM dos diferentes substratos sem revestimento, apenas com DLC e com diferentes percentagens de cobre.....	34
Figura 9: a) Amostra 40CuDLC b) Amostra 15CuDLC c) Amostra DLC	36
Figura 10: Análise da energia de superfície	38
Figura 11: Algodão sem revestimento com <i>S aureus</i> a) Método de Espalhamento b) Método ISO 20645:2004	40
Figura 12: Algodão com Revestimento (15Cu) com <i>S aureus</i> a) Método de Espalhamento b) Método ISO 20645:2004.....	40
Figura 13: Algodão sem Revestimento com <i>K pneumoniae</i> a) Método de Espalhamento b) Método ISO 20645:2004	41
Figura 14: Algodão com Revestimento (15Cu) com <i>K pneumoniae</i> a) Método de Espalhamento b) Método ISO 20645:2004.....	41

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1:Potências aplicadas aos alvos de carbono e cobre.....	24
Tabela 2: Parâmetros de deposição e composição química das amostras revestidas com DLC e CuDLC	33
Tabela 3:Resultados do teste de adesão das amostras de tecido	37
Tabela 4: Resultados dos testes de obtenção do valor dos ângulos de contacto	38

SIMBOLOGIA E SIGLAS

Simbologia

n - Integral

d – Distância entre planos

λ – Comprimento de onda

θ – Ângulo de difração

γ_{sv} – Tensão superficial sólido-vapor

γ_{sl} – Tensão interfacial sólido-líquido

γ_{lv} – Tensão superficial líquido-vapor

θ – Ângulo de Contacto

γ_s – Energia livre de superfície do sólido

γ_l – Tensão superficial do líquido

γ_s^d – Componente dispersiva do sólido

γ_l^d – Componente dispersiva do líquido

γ_s^p - Componente polar do sólido

γ_l^p – Componente polar do líquido

Siglas

DLC - Diamond-Like Carbon

Cu - Cobre

TNT – Tecido Não Tecido

EPI – Equipamento de Proteção Individual

PVD – Deposição Física de Vapor

IBAD– Pulverização por feixe de iões

CVD – Deposição química em fase de vapor

PECVD – Deposição química a vapor assistida por plasma

MSIB – Deposição por feixes iónicos por seleção de massas

FCVAD – Deposição Catódica filtrada por arco de vácuo

PLD – Deposição por laser pulsado

IBD – Deposição por feixe de iões

DC – Corrente contínua

RF – Radiofrequência

Mo – Molibdênio

Au – Ouro

N – Nitrogénio

Si – Silício

P – Fósforo

B – Boro

Zn – Zinco

F – Flúor

O – Oxigénio

W – Tungsténio

V – Vanádio

Co – Cobalto

Ti – Titânio

C – Carbono

H – Hidrogénio

Ag – Prata

Ar – Árgon

Ar₂O – Óxido de prata

TiO₂ – Dióxido de titânio

CuO – Óxido de cobre

ZnO – Óxido de zinco

CaO – Óxido de cálcio

MgO – Óxido de magnésio

CuSO₄ – Sulfato de cobre

ZrO₂ – Dióxido de zircónio

NaOH- Hidróxido de sódio

NPs – Nanopartículas

ROS – Espécies oxidativas reativas

EDS – Espectrómetro de Raios-X

SEM- Microscopia Eletrónica de Varrimento

DRX- Difração de Raios – X

1. INTRODUÇÃO

As infeções têm sido uma das principais fontes de preocupação para a saúde humana nas últimas décadas e, à medida que o mundo se torna cada vez mais interligado, esta ameaça deixou de ser especulativa e passou a ser real. Os agentes patogénicos que se podem propagar de pessoa para pessoa têm maior probabilidade de produzir uma epidemia global. Além disso, numerosos agentes patogénicos, como fungos, bactérias e vírus, podem estar presentes nas instalações hospitalares e podem ser transportados por qualquer pessoa que frequente este tipo de instalações. [1]

Os profissionais de saúde estão mais expostos a doenças que possam ser transportadas pelos doentes. Consequentemente, a procura por equipamento de proteção individual (EPI) com propriedades antimicrobianas, tais como, batas cirúrgicas, cortinas, máscaras e lençóis, aumentou significativamente devido ao aumento das infeções hospitalares e da sensibilização do público para a potencial ameaça destes problemas. [2]

Os têxteis são um excelente meio de crescimento de diferentes microrganismos, o que leva à deterioração dos tecidos, aos maus cheiros e à probabilidade de propagação de infeções. Devido a esse facto, é necessário inibir o crescimento microbiano em tecidos utilizados em aplicações médicas. Os têxteis hospitalares e uniformes dos trabalhadores são facilmente contaminados por microrganismos patogénicos e proporcionam as melhores condições para o crescimento, proliferação e sobrevivência a longo prazo de muitos microrganismos. [2]

As infeções por dispositivos médicos estão associadas ao aumento significativo dos custos de morbilidade, mortalidade e cuidados de saúde. A adesão bacteriana aos equipamentos de proteção individual e dispositivos médicos é o primeiro passo para o desenvolvimento de infeções.[3]

Nesta tese, será analisada a forma como os revestimentos de DLC dopados com Cobre podem ser eficientes para transformar têxteis normalmente utilizados em aplicações biomédicas. O revestimento será depositado por pulverização catódica. O principal objetivo será testar se é possível conferir propriedades antibacterianas e hidrofóbicas aos têxteis escolhidos.

1.1. Objetivos do trabalho

O objetivo principal deste projeto é o desenvolvimento de revestimentos antimicrobianos para aplicação em tecidos de uso hospitalar. Para além das propriedades antimicrobianas pretende-se ainda que os revestimentos tenham uma boa adesão e características hidrofóbicas.

De forma a garantir que estes objetivos eram alcançados, foram executados os seguintes estudos para realizar esta dissertação:

- Realização de uma análise estrutural, física e química dos revestimentos de DLC com Cobre com diferentes percentagens de Cobre (8%at, 12%at e 15%at) depositados nos substratos, Algodão, Jersey e Tecido Não Tecido por pulverização catódica
- Realização e análise dos testes adesão, para garantir que o tecido tem alta resistência, durabilidade e é capaz de suportar as condições externas ao uso e de energia de superfície (hidrofobicidade) dos revestimentos
- Realização de testes antimicrobianos nos diferentes revestimentos contra a *Staphylococcus aureus* e *Klebsiella pneumoniae*.

1.2. Estrutura da dissertação

O presente trabalho é constituído por cinco capítulos. No presente capítulo faz-se uma breve introdução ao tema do projeto. No segundo capítulo apresenta-se as principais dificuldades para cumprir as necessidades dos têxteis usados em ambiente hospitalar. Também são abordadas as técnicas de modificação superficial usada nos mesmos e os métodos de deposição, expõe-se também alguns estudos em relação a este tema. Faz-se ainda uma descrição mais detalhada do DLC e do Cobre.

No terceiro capítulo são apresentados e descritos os vários materiais e métodos utilizados durante o processo experimental. No quarto capítulo faz-se a descrição e discussão dos resultados obtidos. Por último, no quinto capítulo, são enunciadas as principais conclusões retiradas deste trabalho e sugestões para futuros trabalhos.

2. ESTADO DE ARTE

2.1. Têxteis hospitalares

Os hospitais devem apresentar ambientes sempre limpos e os profissionais de saúde devem utilizar uniformes e materiais esterilizados com o intuito de evitar qualquer tipo de contaminação dos pacientes, pois nos setores médicos a falta de higiene é considerado um dos fatores mais importantes nas propagações de doenças.[2] Devido a esse facto, há muito tempo que existe interesse em melhorar o desempenho dos têxteis destinados à utilização médica contra bactérias, fungos e vírus, para proteger tanto os doentes como os profissionais de saúde da contaminação e propagação. [4] A procura de têxteis antimicrobianos aumentou significativamente devido ao aumento das taxas de doenças e da sensibilização do público para a potencial ameaça destes problemas. [2]

Os profissionais de saúde estão mais expostos a doenças que possam ser transportadas pelos doentes. Consequentemente, a procura de equipamentos de proteção individual (EPI) antimicrobianos, tais como, batas cirúrgicas, cortinas, máscaras e lençóis, aumentou significativamente devido ao aumento das infeções hospitalares e da sensibilização do público para a potencial ameaça destes problemas. Os têxteis são um excelente meio de crescimento de diferentes microrganismos, o que leva à detioração dos tecidos, aos maus cheiros e à probabilidade de propagação de infeções. Devido a esse facto, é necessário inibir o crescimento bacteriano em tecidos utilizados em aplicações médicas. Os têxteis hospitalares e uniformes dos trabalhadores são facilmente contaminados por microrganismos patogénicos e proporcionam as melhores condições para o crescimento, proliferação e sobrevivência a longo prazo de muitos microrganismos. [2]

Os têxteis usados em ambiente hospitalar, além da proteção antimicrobiana requerida, necessitam de outras propriedades para que possam ser usados num contexto tão exigente. Essas propriedades são a extensibilidade, a permeabilidade ao ar e a absorção para dar conforto ao seu utente, além da resistência.[2] Esta última é uma característica significativa para a escolha do tecido, visto o número de lavagens a que o EPI e outros

tecidos são sujeitos em condições extremamente agressivas necessárias para a descontaminação destes elementos.

Vários tecidos podem ser utilizados, mas nem todos têm as mesmas características. O Tecedo Não Tecido (TNT) é muito popular para vestuário médico, em particular vestuário médico descartável, devido ao seu baixo custo e velocidade de produção, bem como os seus excelentes níveis de esterilização e controlo de infeções, que são críticos nestas aplicações. Os tecidos feitos de misturas de algodão puro ou poliéster-algodão, tais como tecidos de Jersey, quando comparados com TNT têm piores propriedades de barreira contra líquidos e bactérias, embora normalmente proporcionem um melhor conforto ao utilizador e sejam capazes de suportar vários processos de lavagem/limpeza. Além disso, atualmente, a sustentabilidade e fatores ambientais devem ser considerados, e alternativas mais ecológicas como as fibras naturais, são uma boa alternativa aos tecidos sintéticos como o TNT. O algodão é um excelente exemplo de fibras naturais que podem ser utilizadas para fazer vestuário médico, não só porque é um material sustentável, mas também é biodegradável, renovável e leve. [1]

Com o objetivo de obter as características de desempenho desejadas para diferentes aplicações, devem ser realizados vários tipos de processos de acabamento para se adequarem às especificações exigidas. [2]

O acabamento antimicrobiano nos têxteis protege os utilizadores de vários microrganismos, que causa problemas médicos e higiénicos bem como infeções. Os benefícios mais importantes do acabamento antimicrobiano são evitar infeções por microrganismos patogénicos e parasitas, controlar a infestação por micróbios, prevenir a formação de odores e proteger os produtos têxteis contra manchas, descolorações e atrasar a deterioração. [2]

Existem vários agentes antimicrobianos para acabamento têxtil, porém um agente antimicrobiano ideal, deve ser não tóxico, não cancerígeno, compatível com tecidos comuns, facilmente aplicável, resistente a fluidos corporais, resistente para a desinfecção/esterilização, incolor, inodoro e rentável. [2] Dependendo do agente microbiano que se pretende utilizar, bem como do tipo de fibra, incluindo a composição, estrutura e textura da superfície, existem diferentes abordagens químicas e físicas que foram desenvolvidas ou que estão em desenvolvimento para transmitir propriedades antimicrobianas aos têxteis. Algumas abordagens baseiam-se na utilização de agentes

antimicrobianos específicos, que no caso das fibras sintéticas podem ser incorporadas na matriz polimérica. Outra possibilidade, que pode ser utilizado para fibras sintéticas e naturais ou qualquer tecido têxtil, é a aplicação, na fase de acabamento, de agentes antimicrobianos na superfície do material. Dependendo da abordagem utilizada, os agentes antimicrobianos nos têxteis podem agir de duas formas diferentes, por contacto e/ou difusão. Em caso de contacto, o agente é colocado sobre a fibra e não se dispersa, pelo que atuará apenas se o microrganismo tocar no tecido superfície. No caso de difusão, o agente está na superfície da fibra ou na matriz polimérica, e irá migrar do meio têxtil para o meio externo para atacar os microrganismos. [5]

Um dos principais tratamentos funcionais dos têxteis, é o acabamento anti-odor. Os produtos de uso hospitalar são propensos ao crescimento de bactérias e leveduras, infeções, sujidade, suor e limpeza que causam odores desagradáveis. As propriedades anti-odor são conferidas através de dois mecanismos, a “eliminação física do odor”, que consiste nas partículas porosas captarem os componentes do odor e suprimi-los, e a “eliminação química do odor” que é um método através do qual grupos reativos na superfície dos têxteis captam componentes odoríferos e transformam-nos em substâncias inodoras. [2]

Os têxteis médicos utilizados nos hospitais para fins higiénicos e de cuidados de saúde, tais como, batas cirúrgicas, têm de ser repelentes de sangue e da água, a fim de reduzir as infeções do local da cirurgia. Isto deve-se ao facto, de o sangue e os fluidos corporais serem portadores de diferentes microrganismos. Foram introduzidas várias classes de produtos químicos para conferir repelência ao sangue e à água nos tecidos. Entre eles, os polímeros à base de flúor são normalmente utilizados como agentes de acabamento repelente de sangue. Para obter propriedades ideais de repelência do sangue e da água, a tensão superficial do tecido tem de ser muito inferior à do sangue e dos fluidos corporais. A tensão superficial do agente repelente de água de fluorocarbono é inferior à de outros repelentes de sangue normalmente utilizados. Outro exemplo é o teflon que tem uma tensão superficial inferior à do sangue. A repelência ao sangue dos tecidos não tecidos com acabamento duplo é superior à do algodão com acabamento duplo. Além disso, os tecidos de algodão com duplo acabamento apresentam uma atividade antimicrobiana duradoura mesmo após repetidas lavagens. [2]

2.2. Características do material para que não ocorra adesão bacteriana

As infecções por dispositivos médicos estão associadas ao aumento significativo dos custos de morbidade, mortalidade e cuidados de saúde. A adesão bacteriana aos equipamentos de proteção individual é o primeiro passo para o desenvolvimento de infecções. Quando as bactérias se ligam a um EPI ou dispositivo médico, um processo de várias etapas começa a conduzir à formação de uma comunidade microbiana complexa e aderente que é denominada por biofilme, o que leva ao aumento da resistência a anticorpos e antibióticos. Uma vez formado um biofilme, é muito difícil tratar clinicamente. As infecções relacionadas com EPI ou dispositivos médicos requerem frequentemente a remoção e substituição dos mesmos, a fim de evitar o desenvolvimento de complicações graves e mesmo letais. A remoção dos dispositivos ou EPI infetados e o tratamento adicional aumentam o desconforto, os custos de tratamento e a mortalidade dos pacientes. Uma vez que a adesão bacteriana nas superfícies é um pré-requisito para a infecção por dispositivos médicos, a prevenção da adesão bacteriana nas superfícies terá um grande impacto na prevenção de infecções relacionadas com dispositivos médicos. [3]

A razão pela qual os cientistas acreditam que os microrganismos tem uma grande capacidade de sobrevivência é devido à sua estrutura simples. Uma bactéria é um organismo unicelular primitivo de uma célula, que tem a habilidade como todos os seres vivos de crescer, utilizar energia e reproduzir tudo dentro de uma célula. É constituída por uma parede celular feita de celulose que fornece apoio e protege as bactérias de substâncias antibióticas e um revestimento interior, a membrana celular que atua como porteiro, pois controla o que entra e o que sai da célula. Para além disso, algumas bactérias têm também uma camada exterior pegajosa, chamada cápsula, que permite que as bactérias se agarrem a outras células.[6, 7]

Reproduzem-se através de um processo chamado fissão binária, figura 1, onde uma célula se divide em duas, para formar duas cópias de DNA igual, cada uma das quais se divide em mais duas, onde são formadas duas células-filha idênticas, e assim sucessivamente. A maioria das bactérias divide-se a cada duas ou três horas, algumas esperam até dezasseis horas, e outras são capazes de se dividir a cada quinze minutos.[6]

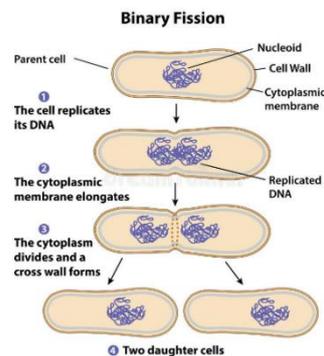


Figura 1: Esquema de Fissão Binária [8]

Muitas bactérias podem causar a morte dos seus hospedeiros, mas a grande maioria desempenha um papel fundamental no ecossistema da Terra. As bactérias tem um trabalho importante, uma vez que a Terra é um sistema fechado onde existe apenas uma quantidade limitada de material capaz de sustentar todos os organismos vivos, e esses elementos, tais como o oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e fósforo tem de ser reciclados vezes sem conta. Assim, esses microrganismos são essenciais para reconstruir compostos químicos para uso animal e vegetal.[6]

A bactéria tem três formas básicas: Coco (pequenas bolas redondas), bacilos (forma de vara) e espirilo (forma de espiral). Os cientistas estimam que pode haver um milhão de espécies de bactérias no mundo, mas apenas uma pequena fração foi alguma vez estudada. Algumas bactérias existem como células individuais, enquanto outras se agrupam para formar pares que os cientistas chamam de dipolo. Várias bactérias agrupadas numa cadeia são chamadas de *strepto* e quando as bactérias se juntam em grupos são chamadas de *staphylo*. [6,7]

Os diferentes tipos de bactérias têm comportamentos adesivos diferentes, dependendo não só da sua estrutura, mas, também, da superfície de interação. A adesão e proliferação de bactérias e a formação de biofilmes colocam desafios na área da saúde. A conceção de materiais antibacterianos tem sido muito investigada e foram desenvolvidas várias estratégias para limitar a colonização bacteriana nas superfícies dos materiais. [9] As características do material que influenciam a adesão bacteriana são a composição química do material, a densidade superficial de carga e a rugosidade da superfície, a hidrofobicidade e a configuração física. [10]

A composição química da superfície influencia a adesão e proliferação bacteriana uma vez que os materiais com diferentes grupos funcionais apresentam diferente

hidrofobicidade e carga. [10] Em geral, o aumento da rugosidade da superfície promove a fixação bacteriana devido ao aumento da área de contacto entre a superfície do material e as células bacterianas, o que leva à existência de locais favoráveis à colonização. [11] Em contrapartida, as superfícies lisas não favorecem esta adesão. [12]

A densidade superficial de carga desempenha um papel importante na determinação da força de ligação entre as bactérias e a superfície e afeta a formação de biofilmes. A maioria das células bacteriana tem carga negativa, assim, uma superfície com carga positiva é mais propensa à adesão bacteriana e uma superfície com carga negativa é mais resistente à adesão. O controlo da adesão bacteriana através da densidade superficial de carga pode não resultar em sistemas estáticos, uma vez que as células mortas apresentam uma barreira que reduz a carga e facilita a adesão de outras células bacterianas. [11]

A hidrofobicidade pode levar à redução da força de adesão entre as bactérias e a superfície, o que leva à fácil remoção das bactérias antes da formação de um biofilme espesso. [9] O desenvolvimento de materiais antibacterianos baseados na hidrofobicidade é uma nova estratégia que tem sido desenvolvida recentemente.[9] A molhabilidade da superfície é controlada pela energia superficial e de certa forma pela aspereza e porosidades do material. As superfícies são classificadas em dois grandes grupos, hidrofílicas ou hidrofóbicas. As superfícies hidrofílicas tendem a absorver água ou a serem molhadas pela mesma. Enquanto, as superfícies hidrofóbicas não absorvem água nem são molhadas.[13] Tradicionalmente, apenas os materiais que podem induzir a morte das bactérias eram considerados materiais antimicrobianos, porém, cada vez é mais aceitável incluir as superfícies hidrofóbicas nesta categoria, embora ocorra a redução bacteriana e não a sua morte. [9]

2.3. Técnicas de modificação superficial utilizadas em têxteis

Com o objetivo de melhorar o desempenho dos têxteis médicos para diferentes aplicações, as características estruturais, químicas, mecânicas e físicas dos materiais devem ser projetadas por diferentes métodos, incluindo vários tipos de acabamentos e técnicas de modificação superficial. Em todos os têxteis usados em aplicações médicas, as propriedades superficiais desempenham um papel vital. As modificações superficiais de fibras, fios e tecidos tem um papel importante, pois isso leva a grandes vantagens, como o

aumento da energia superficial ou molhabilidade, aumento da hidrofobicidade ou hidrofiliabilidade e melhora da sua inércia química. [14]

Os métodos de modificação superficial podem ser divididos em duas grandes categorias: física e química. As técnicas químicas envolvem geralmente o controlo do ambiente químico de superfície ou a adição de produtos químicos específicos para modificar as superfícies têxteis. [15] Desde há muito tempo, que esta técnica tem sido amplamente utilizada na indústria. No entanto, a modificação química pode ter algumas desvantagens, tais como, quando as fibras são oxidadas em ácido nítrico concentrado, o equipamento utilizado deve ter uma boa resistência à corrosão e o ácido absorvido na superfície da fibra deve ser devidamente removido. Este processo é demorado e na maioria dos casos, é acompanhado por uma diminuição da resistência das fibras. Além disso, estes tratamentos podem levar também à poluição ambiental.[16] Os métodos físicos, por sua vez, tendem geralmente a utilizar forças não químicas, tais como o plasma, vaporização ou irradiação que podem ser aplicadas para modificar os têxteis ao controlar a retirada ou deposição do material. A deposição física de vapor (PVD) destaca-se como uma das mais promissoras para a funcionalização dos têxteis. O PVD consiste num processo de revestimento por vaporização que envolve uma transferência de material da fase sólida para a fase de vapor e em seguida a deposição sobre as superfícies dos têxteis. Há vários processos considerados como PVD, tais como, a vaporização, implantação iónica e pulverização catódica (*sputtering*). [15]

Devido ao facto de as técnicas químicas serem poluentes, foi necessário a exploração de outras técnicas, chegou-se, então, à modificação superficial por plasma, pois é uma técnica simples, com um baixo custo e não é poluente o que a torna cada vez mais popular.[16] Existe uma grande variedade de técnicas de modificação superficial por plasma, porém de todas as técnicas, a pulverização catódica destaca-se como uma das mais promissoras. A pulverização catódica tem sido amplamente utilizada em várias indústrias para depositar películas finas em diferentes substratos, isto deve-se ao facto desta técnica ter grandes vantagens em relação a outras, uma vez que, as películas tem tipicamente melhor adesão ao substrato e a espessura é facilmente controlada através da fixação dos parâmetros de funcionamento e do simples ajuste do tempo de deposição. Existe uma grande variedade de materiais que podem ser combinados na deposição, mesmo que têm maior ponto de fusão são facilmente expelidos para, posteriormente, serem depositados.

Por estas razões é a tecnologia mais promissora para a funcionalização da superfície em materiais têxteis. [15]

Os processos de modificação superficial por plasma são particularmente apropriados para têxteis de forma a melhorar a sua biocompatibilidade ou melhorar a atividade biológica na superfície. Entre diferentes aplicações médicas, a ativação da superfície confere propriedades hidrofóbicas aos tecidos e não tecidos utilizados em dispositivos de filtração de sangue ou em membranas de filtrações de fluidos corporais.[17]

2.4. Diamond-Like Carbon

Asienberg e Chabot utilizaram um método de feixe de iões para produzir diamante sintético. Asienberg chamou-lhe DLC (Diamante tipo Carbono), a razão pela qual tem esse nome é a suas propriedades bastante semelhantes ao diamante. Posteriormente, muitos outros métodos foram usados para produzir DLC. [18]

As características químicas e físicas do filme de DLC são completamente baseadas na ligação química e microestrutura. O DLC é composto por uma mistura de ligações sp^3 e sp^2 que é incorporado numa matriz amorfa, dispõe assim da alta dureza do diamante e do baixo atrito da grafite. As propriedades do DLC podem ser ajustadas alterando-se a fração de sp^3 , a organização de sp^2 e o teor de hidrogénio. [18]

Dependendo da composição química do DLC, dois tipos de camada podem existir, DLC que contém hidrogénio e DLC isento de hidrogénio. Os filmes hidrogenados são depositados na presença de gás hidrogénio ou por fontes de hidrocarbonetos, e podem conter até 60% de hidrogénio. Os filmes sem hidrogénio são depositados utilizando fontes de carbono sólido (grafite), fontes de vácuo ou na presença de gases nobres, como o Árgon. O DLC isento de hidrogénio contém tipicamente menos de 1% de hidrogénio. [18]

Se as ligações sp^3 forem mais elevadas que as sp^2 então o DLC exhibe elevada dureza, transparência ótica, condutividade térmica, baixa taxa de desgaste e elevado coeficiente de fricção. Por outro lado, se as ligações de sp^2 forem mais elevadas do que sp^3 então o DLC exhibe um baixo coeficiente de atrito, boa condutividade elétrica e uma taxa de desgaste limitada. Os filmes que contêm hidrogénio apresentam geralmente valores de dureza mais baixos, menor resistência ao desgaste, e menor estabilidade térmica em comparação com o DLC isento de hidrogénio. Assim, variando a razão sp^3/sp^2 , bem como o teor de hidrogénio, é possível obter diferentes tipos de DLC. [19]

O diagrama de fase ternária, figura 2, mostra os possíveis tipos de carbono amorfo tendo em conta as concentrações de sp^3 e sp^2 e onde os três vértices representam o diamante (sp^3), a grafite (sp^2) e os hidrocarbonetos (H).

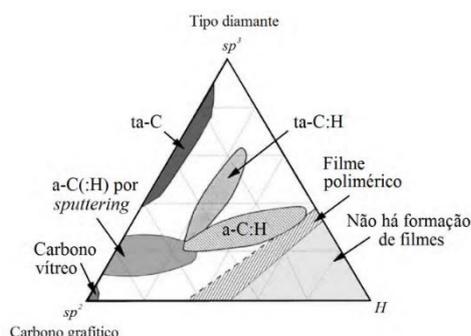


Figura 2: Diagrama de Fase Ternária [18]

Os filmes DLC podem ser denominados como amorfos hidrogenados (a-C:H) onde tem menos de 50% de ligações de sp^3 com uma pequena percentagem de hidrogénio, amorfos tetraédricos não hidrogenados (ta-C) onde existe uma alta percentagem de ligações sp^3 (>70%) e um teor mínimo de hidrogénio e amorfos tetraédrico hidrogenados (ta-C:H) com menos de 70% de ligações de sp^3 . [18, 20]

O carbono vítreo ou amorfo (a-C) com ligações sp^2 na ordem dos 100%, não é considerado DLC, mas sim GLC (Graphitic Like Carbon). No canto inferior direito do diagrama pode-se observar uma faixa que limita um triângulo cujas composições não levam à formação de filmes, pois as moléculas desta região apresentam-se no estado gasoso. [18, 20]

2.4.1. Métodos de Deposição

Tal como referido acima, a estrutura do DLC é constituída por ligações sp^2 e ligações sp^3 , bem como hidrogénio (H), dependendo da técnica utilizada para a deposição do filme, da energia dos iões de Carbono incidentes e da presença ou não de gás precursor. Existem inúmeras técnicas utilizadas na produção de DLC, tais como: pulverização por feixe de iões e/ou deposições assistida por feixe de iões (IBAD), pulverização catódica (*sputtering*), deposição química em fase de vapor (CVD), deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD), galvanização iónica (*ion plating*), deposição por feixes

iônicos por seleção de massas (MSIB), arco catódico filtrado em vácuo (FCVA) e deposição por laser pulsado (PLD).[21]

Quando se pretende um grande conteúdo de sp^3 , sem a adição de H, normalmente recorre-se à técnica de pulverização catódica (*sputtering*), esta é uma técnica muito versátil, que conduz à formação maioritariamente de ligações sp^2 que podem estender-se a ligações sp^3 se o filme em crescimento for devidamente bombardeado. Esta técnica é muito utilizada na deposição de carbono vítreo ou amorfo (a-C). Devido ao baixo rendimento da pulverização da grafite, o *sputtering* é utilizado frequentemente para aumentar a taxa de deposição. A pulverização do alvo de grafite pode ser efetuada em modo de descarga contínua (DC) ou radiofrequência (RF), os ímanes são colocados atrás do alvo para aumentar o grau de ionização do plasma de Árgon, como o bombardeamento iónico ajuda a formação de sp^3 , o campo magnético pode ser configurado para passar o substrato, o que faz com que os iões de Árgon também o bombardeiem. Por meio desta técnica é ainda possível a produção de filmes a-C:H. Além do Árgon, também podem ser usados o metano ou hidrogénio. [18, 22, 23]

Em alternativa a este processo, pode-se usar a deposição por feixe de iões (IBD) para a deposição de carbono vítreo ou amorfo (a-C), em que os iões precursores (gás) são extraídos de um plasma para formar um feixe de iões. O feixe pode ser dirigido para o substrato para fornecer o bombardeamento iónico. O impacto destes iões induz as ligações sp^3 no crescimento do filme. Num sistema típico de deposição de feixe de iões, os iões de carbono são produzidos por pulverização do plasma de um cátodo de grafite por uma fonte iónica. Contudo, um gás também pode ser utilizado para produzir plasma. Independentemente de o feixe de iões ser formado por pulverização catódica ou ionização do gás a fonte de iões deve funcionar a uma pressão finita. Isto significa que o feixe de iões também pode conter uma quantidade significativa de espécie não ionizada. [18, 22]

A Deposição Química a Vapor Assistida por Plasma (PECVD) é utilizada na deposição de filmes a-C: H. O equipamento é geralmente formado por uma câmara de deposição com uma fonte de tensão de corrente contínua (DC) ou radiofrequência (RF), elétrodos de deposição e um sistema de bombardeamento a vácuo. São utilizados gases hidrogenados como metano, etano, acetileno ou etileno como fonte de carbono. A técnica consiste na deposição de filmes finos sobre um substrato através da ionização de gases que são inseridos na câmara de vácuo. A ionização é o resultado da aplicação de uma diferença

de potencial entre dois elétrodos (cátodo e ânodo). A ionização consiste numa descarga conhecida como plasma, que depende da colisão de eletrões e das moléculas do gás precursor, quando as espécies gasosas entram em contacto com o substrato ocorre a condensação dessas espécies para a fase sólida, dando origem ao filme. O processo de PECVD está relacionado com o bombardeamento iónico, que promove a formação de ligações sp^3 , sendo a máxima concentração de ligações sp^3 obtida em valores de energia de aproximadamente 100 eV. Para energias superiores ou inferiores a 100 eV, são formadas maioritariamente ligações sp^2 , além disso a quantidade de ligações sp^3 e o teor de hidrogénio são influenciados pela energia de impacto dos iões. [18, 22, 23]

A deposição catódica filtrada por arco de vácuo (FCVAD) é uma técnica específica para a deposição de carbono amorfo (a-C) ou carbono amorfo tetraédrico não hidrogenado (ta-C). O arco de vácuo traduz-se numa descarga de plasma de baixa voltagem e alta corrente que tem lugar entre dois elétrodos metálicos em alto vácuo. Os dois parâmetros mais importantes que influenciam as propriedades do filme são a energia iónica e a temperatura do substrato. A energia de deposição dos iões de 100 eV, com temperatura de substrato inferior a 300°C, é a condição ideal para a formação de ta-C, que produz uma alta densidade iónica, uma elevada dureza e uma fração de sp^3 superior a 85%. A principal vantagem do FCVAD é produzir DLC com elevada fração de sp^3 (ta-C) a uma elevada taxa de crescimento com um baixo custo, por outro lado, a principal desvantagem é a filtragem incompleta de partículas de carbono para algumas aplicações.[18, 22]

Por último, é possível utilizar a deposição por laser pulsado (PLD), este processo consiste num feixe pulsado de alta potência, onde este é focalizado dentro de uma câmara de vácuo para atingir e vaporizar um alvo de grafite para formar um plasma intenso que é utilizado para a deposição. Durante a deposição, o laser pulsado é absorvido pelo alvo e a energia é convertida em energia térmica, química e mecânica, o que resulta na evaporação, extração e formação de plasma. As propriedades dos filmes podem ser controladas através da intensidade do laser, temperatura, pressão e ângulo de incidência.[18, 22]

2.4.2. Propriedades do DLC

A grafite e o diamante são materiais com uma estrutura bem definida e propriedades que variam dentro de uma gama relativamente estreita de valores. O caso do DLC é

diferente, uma vez que a sua estrutura e composição podem variar consideravelmente e, como resultado, o mesmo acontece em alguma das suas propriedades. [18]

O DLC é considerado um carbono amorfo e uma das suas maiores vantagens é a deposição à temperatura ambiente. Apresenta também simultaneamente elevada dureza, baixo atrito, elevada estabilidade química o que faz com que seja apropriada para uma grande variedade de aplicações tribológicas.[24] A elevada transparência ótica numa vasta gama de comprimentos de onda, desde ultravioleta a infravermelho, é também uma vantagem importante do DLC. [19]

Com uma composição química que contém apenas carbono e hidrogénio, que são biologicamente compatíveis, o DLC é um excelente candidato para utilizar em revestimentos. Realizaram-se vários estudos que concluíram que os revestimentos DLC podem ser aderentes a uma série de biomateriais, onde não foi relatada nenhuma toxicidade para determinadas células vivas, nenhuma resposta inflamatória ou perda de integridade celular.[25]

Apesar das excelentes propriedades e características anteriormente mencionadas, este também tem algumas características que limitam a sua utilização, tais como, a sua fraca adesão aos substratos e a baixa estabilidade térmica. [24] Em relação à adesão dos filmes, esta é essencial para a maioria das aplicações tribológicas, caso contrário os filmes podem delaminar, prematuramente, devido às forças normais e/ou de corte a que estão sujeitas durante o contacto em deslizamento. A capacidade destes filmes em estabelecer uma forte adesão depende da força das ligações adesivas entre o revestimento e o substrato. [26]. A impossibilidade de depositar revestimentos de DLC espessos, deve-se ao facto dos mesmo tenderem a se separar do substrato quando a espessura é superior a alguns micrómetros. Isto ocorre devido às elevadas tensões mecânicas internas que podem estar relacionadas com o teor de hidrogénio do material.[27] Estas limitações podem, contudo, ser melhoradas através da limpeza dos substratos antes da deposição, da dopagem da matriz com elementos metálicos ou pela interposição de uma intercamada metálica, que melhora a transição entre o filme e o substrato. A dopagem permite aumentar a resistência ao desgaste dos revestimentos, mantendo os coeficientes de atrito.[28] Em relação à estabilidade térmica dos filmes de DLC, quando expostos a condições de alta temperatura, o desgaste é elevado e os lubrificantes líquidos não podem funcionar corretamente devido à decomposição ou oxidação. [21]

2.4.3. Elementos dopantes do DLC

A dopagem dos revestimentos DLC é feita com o intuito de melhorar as suas propriedades ou adaptá-los aos requisitos da funcionalidade. O DLC com alguns metais (Mo,Cu,Au,etc) ou não metais (N,Si,P,B,etc) demonstram um excelente desempenho no que diz respeito a adesão, desgaste e resistência à corrosão, bem como alguns parâmetros óticos. A dopagem com cobre reduz a alteração da estrutura e das propriedades dos filmes DLC, de certa forma devido à reação entre os elementos com átomos de carbono. Assim, o cobre incorporado na película DLC é capaz de controlar as propriedades óticas das películas, ao alterar o seu conteúdo e as formas de dopagem. [19]

O DLC é um excelente revestimento de base para ser ligado com diferentes elementos. A natureza amorfa do DLC abre a possibilidade de introduzir certas quantidades de elementos adicionais, tais como Si,F,N,O,W,V,Co,Mo,Ti,Ag e as suas combinações no filme e ainda manter a fase amorfa do revestimento. A incorporação de elementos seletivos em DLC demonstrou ser um método eficaz para melhorar as propriedades biológicas e outras propriedades dos revestimentos de DLC. [29]

Para aplicações biomédicas, os revestimentos devem ter uma boa compatibilidade e propriedades mecânica. Os revestimentos de DLC tem atraído grande interesse devido às suas excelentes propriedades, tais como, biocompatibilidade, hemocompatibilidade, baixa fricção e inércia química. [29]

Os metais como a prata (Ag), cobre (Cu), ouro (Au), titânio (Ti) e zinco (Zn) são conhecidos por terem atividades antimicrobianas. A propriedade das nanopartículas metálicas tem sido amplamente estudadas pela sua atividade antimicrobiana. Nanopartículas metálicas tais como óxido de prata (Ag₂O), dióxido de titânio (TiO₂), silício (Si), óxido de cobre (CuO), óxido de zinco (ZnO), ouro (Au), óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO) têm demonstrado atividade antimicrobiana contra um espectro de microrganismos. A toxicidade das nanopartículas não está totalmente elucidada e requer estudos aprofundados. A toxicidade das NPs é afetada por múltiplos parâmetros, incluindo a forma, tamanho, carga superficial, composição e estabilidade das NPs. O efeito tóxico depende também invariavelmente da dose, da via de administração e do tecido alvo. [30]

Recentemente foram avaliadas as atividades antimicrobianas dos filmes de Ag e Cu contra bactérias hospitalares. Foram propostos três mecanismos de ação antibacteriana da prata para demonstrar que a atividade antibacteriana é benéfica. Do mesmo modo, quando

os átomos de Cu se transformam em iões e entram no ambiente, a multiplicação bacteriana pode ser interrompida, provavelmente devido ao seu envolvimento com a estrutura de ADN das bactérias. [31]

2.4.4. Cobre

O cobre tem uma capacidade de facilmente doar ou receber eletrões, este é um dos motivos das suas úteis propriedades, tais como condutividade térmica e elétrica e das suas propriedades eletroquímicas que os sistemas biológicos empregam. A sua forma oxidada é indicada como Cu^{2+} , e a sua forma reduzida, como Cu^{1+} . [32]

Trata-se de um microelemento necessário para quase todos os organismos vivos, incluindo humanos, contribuindo para inúmeros processos metabólicos. Porém, iões de cobre em níveis elevados são tóxicos para a maioria dos organismos. Embora, a toxicidade humana possa ocorrer, a exposição ao cobre é considerada segura, evidenciada pelo uso de dispositivos intrauterinos de cobre e pelo baixo risco de reações adversas devido ao contacto dérmico com o metal. A baixa sensibilidade do tecido humano ao cobre pode ser contrastada com a dos microrganismos que são extremamente sensíveis aos efeitos tóxicos. A razão desta baixa toxicidade deve-se ao facto do cobre ser um elemento naturalmente presente no nosso corpo, participando numa série de reações bioquímicas associadas à função celular normal, portanto a célula tem mecanismos que podem lidar com a presença de um excesso de átomos de cobre. [32]

A toxicidade das superfícies de cobre deve-se em grande parte à sua capacidade de libertar iões, que são átomos individuais contendo uma carga líquida, neste caso positiva. O ião mais relevante é o Cu^{2+} ou ião cúprico, onde o número indica a carga real do átomo. Estes iões são os que tem a capacidade de interagir com as bactérias e inibir o seu crescimento ou causar a sua morte. [33]

No que diz respeito às propriedades antibacterianas do cobre, várias formas do metal têm demonstrado ser ativas contra uma série de diferentes estirpes bacterianas, como o cobre, óxido de cobre, cobre iónico e complexos moleculares contendo cobre demonstraram todos algum grau de propriedade antibacteriana. [34,7]

Estudos recentes sugerem que as formas a nanoescala do cobre são particularmente eficazes na inibição do crescimento bacteriano. Alguns estudos mostram uma relação entre a morfologia das partículas de óxido cuproso e a atividade antimicrobiana, sugerindo assim

que a morte de bactérias pode ser induzida através da interação entre o organismo e a superfície de partículas metálicas, onde ocorre a morte por contacto, e não simplesmente através da libertação de iões metálicos. Quando o cobre entra em contacto com microrganismos, este leva à distorção repentina da parede celular e destruição da membrana celular, pois os iões de Cu que tem uma forte redução podem extrair os eletrões das bactérias, fazendo com que o seu citoplasma escorra e o seu núcleo celular oxide, que mais tarde causa a morte destes organismos. [35, 7]

Nos últimos anos, devido ao aumento da resistência das bactérias contra os antibióticos, a atividade antibacteriana de nanoestruturas e materiais ultrafinos, como a prata e o cobre, tem assumido uma importância cada vez maior.[36, 7]

2.4.4.1. Nanopartículas de Cobre

As nanopartículas possuem muitas propriedades únicas, razão pela qual são muito estudadas em numerosos campos de investigação. Alguns exemplos dessas propriedades são, a elevada proporção de área de superfície em relação ao volume, em comparação com os materiais em dimensões superior a nanómetros, tem uma elevada plasticidade à temperatura ambiente nos metais nanocristalinos o que facilita o processo de fabrico para a produção de componentes mais complexos e também podem aumentar a resistência em materiais compostos. [37]

A utilização de nanopartículas de cobre provaram ser excelentes agentes antimicrobianos contra bactérias, fungos e vírus, devido à sua grande relação superfície/volume, que permite um grande número de átomos na superfície da partícula, o que leva a uma elevada interação com a membrana antimicrobiana e estrutura cristalina, além de serem mais baratas em comparação com outras nanopartículas com propriedades antimicrobianas semelhantes.[38]

2.4.4.1.1. Condições para a Atividade Antimicrobiana do Cobre

Através de alguns estudos concluiu-se que o efeito antibacteriano do cobre está relacionado com a sua capacidade de libertação de iões e o seu efeito prejudicial na membrana celular. Espírito Santo et al. [39], estudaram a “morte por contacto” em *Staphylococcus haemolyticus*, onde foi utilizado cobre e aço inoxidável. Mostraram uma grande acumulação intracelular de cobre induzindo a morte celular por danos de

membrana. Além disso, as células expostas ao cobre não apresentavam mais mutações de ADN do que as expostas ao aço. Estes dados sugerem que o cobre não mata por danos no ADN, mas sim por danificar a membrana celular. Muitos outros estudos sobre *Escherichia coli* também demonstraram que a exposição ao cobre leva rapidamente a alterações da membrana antes da degradação do ADN. [39]

Por outro lado, muitos estudos atribuem a atividade antibacteriana do cobre à sua capacidade de libertar íons que causam stress oxidativo por produção de espécies reativas de oxigénio (reactive oxidative species-ROS) em condições aeróbicas. Após a degradação da membrana, os íons libertados de cobre podem penetrar na célula. A libertação de ROS leva a danos de lípidos, proteínas e ácidos nucleicos, e eventualmente à destruição de todo o material genético. Outros estudos tendem a demonstrar que a membrana é o primeiro alvo a sofrer danos, o que permite a penetração de íons de cobre na célula, seguido de stress oxidativo e degradação do ADN. [39]

A libertação de íons de cobre de uma superfície é essencial para o processo de morte das bactérias. Quando a superfície de cobre é coberta por uma camada de polímero inerte para evitar o contacto direto entre a bactéria e o cobre, isto não causa a redução da libertação de cobre iónico, porém a morte bacteriana é menor. Quando as bactérias são expostas a superfícies sólidas de ferro, a perda de viabilidade é a mesma que no vidro, no entanto, a exposição dessas células a superfícies sólidas de ferro na presença de 4mM de CuSO₄ permitiu uma morte celular completa em 100 minutos. Estes resultados sugerem que o contacto direto de bactérias com a superfície de cobre causa danos significativos na membrana celular, o que por sua vez torna as células mais suscetíveis aos íons de cobre libertados. [40]

Alguns artigos recentes descrevem o cobre como um poderoso agente antimicrobiano, alguns microrganismos sobrevivem apenas alguns minutos em superfícies de cobre, no entanto, várias condições devem ser consideradas para potenciar as propriedades antimicrobianas do cobre. [40]

2.4.4.1.2. Temperatura e Humidade

Ojeil et al 2013 [40], iniciou testes para estudar a atividade antimicrobiana da superfície de cobre em função da temperatura e humidade relativa, de acordo com o protocolo modificado JIS Z 2801. Através deste estudo conclui-se que as ligas de cobre antimicrobianas eram mais eficazes a 37°C com uma percentagem de 100% de humidade

relativa, em comparação com condições de 20°C com 50% de humidade relativa ou 20°C com 40% de humidade relativa. De acordo com estas condições, foram necessários 60 minutos para obter resultados semelhantes. Este estudo, destaca assim a eficácia do *contact killing* bacteriano em condições de alta temperatura e alta humidade. [40]

As condições secas têm eficácia antimicrobiana em poucos minutos enquanto as condições húmidas levam várias horas. Contudo, a maioria dos microrganismos como a *Salmonella* não sobrevive ao processo de secagem, independente da superfície testada. Assim, é muito difícil comprovar a eficácia de uma superfície antimicrobiana quando estes microrganismos são secos nestas superfícies. [40]

2.4.4.1.3. Concentração de Cobre

A maior parte dos estudos realizados mostram uma melhor eficácia antimicrobiana do cobre em condições de concentração superior ou igual a 55%. Os estudos que utilizam 99,9 % de cobre mostram uma melhor ação antimicrobiana do cobre com inativação completa, em alguns minutos, dos microrganismos testados. Conclui-se assim que quanto maior for a concentração de cobre, mais rápido e mais eficiente será a ação antimicrobiana. [40]

2.4.4.1.4. Tamanho do Elemento Antimicrobiano

Thekkae-Padil e Cernik [40], sintetizaram nanopartículas CuO (CuO-NPs) por um processo de síntese colóide-térmico para a obtenção de diferentes tamanhos de CuO-NPs. O tamanho das partículas CuO revelou-se um fator importante para a atividade antimicrobiana do cobre. Verificou-se que NPs de CuO (4,8 +/- 1,6 nm) tinham uma atividade antibacteriana significativa melhor do que NPs de CuO de tamanho superior (7,8 +/- 2,3 nm). [40]

2.4.4.1.5. Mecanismos de Ação

Um grande número de estudos tem utilizado cobre sob várias formas para testar as potenciais melhorias das suas propriedades antimicrobianas. Hans et al [40], demonstraram recentemente que usando a bactéria *E. hirae*, que o CuO inibe significativamente o *contact killing* em comparação com o cobre puro. Karlsson et al [40], demonstraram também que a 37°C e sob condições de humidade saturada que as nanopartículas de Cu-Zn e Cu-NP tinham melhor atividade *contact killing* do que o CuO-NP e as micropartículas de cobre

que não mostraram qualquer efeito. Através destes estudos é possível concluir que o efeito antimicrobiano do cobre está diretamente relacionado com as suas formas de oxidação, quanto maior for o estado de oxidação do cobre, maior é o seu potencial antimicrobiano. [40]

2.4.4.1.6. Métodos de Preparação

A superfície de cobre deve estar tão limpa quanto possível para evitar a criação de perturbações dos iões de cobre libertados e para evitar a potencial agregação desses iões por contaminantes, reduzindo assim a eficiência antimicrobiana. Champanhe e Helfritch [40], compararam a eficácia antimicrobiana de três superfícies em que o cobre foi depositado por spray de plasma, spray de arco elétrico e spray frio. Após uma inoculação de 2 horas, o método de deposição a frio por pulverização apresentou uma melhor eficácia antimicrobiana do que os outros dois métodos. Até à data, a maioria dos estudos utiliza apenas protocolos de acetona e etanol para limpar e desengordurar as superfícies, outros estudos são necessários para desenvolver um protocolo de limpeza sem diminuir a taxa de difusão iónica de modo a potencializar as propriedades antimicrobianas do cobre. [40]

Conclui-se assim que a partir destes dados que existem várias condições para promover as propriedades antimicrobianas do cobre. Assim, temperatura elevada, humidade elevada, secagem de microrganismos em superfícies, alta concentração de cobre, superfícies limpas sem diminuição da libertação iónica e o contacto direto entre microrganismos aumenta a atividade antimicrobiana. [40]

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são referidos e descritos os diversos materiais e técnicas utilizadas durante todo o processo experimental. O principal objetivo é o desenvolvimento de um revestimento antimicrobiano para têxteis de uso hospitalar. Neste estudo os filmes depositados foram filmes finos de carbono (denominados DLC), que foram dopados com diferentes teores de Cobre por pulverização catódica. Em primeiro lugar, foi necessário escolher os substratos que iam ser utilizados para o estudo, os três tecidos escolhidos foram o Algodão, Jersey e o TNT e as diferentes percentagens de cobre, 8at%, 12at% e 15at%. Por fim, realizaram-se as caracterizações químicas, físicas e estruturais dos revestimentos produzidos e estudou-se o efeito do teor de cobre na atividade antimicrobiana.

3.1. Materiais

Existe uma vasta gama de têxteis que têm sido utilizados em aplicações biomédicas e, para este estudo, foi decidido que os três tecidos diferentes escolhidos deveriam ser habitualmente utilizadas em têxteis de uso hospitalar. Os escolhidos foram o Algodão, o Jersey e o Tecido Não Tecido (TNT). A escolha destes substratos deve-se ao facto, como referido anteriormente, de o TNT ser muito popular para vestuário médico, devido ao seu baixo custo e velocidade de produção e excelentes níveis de esterilização. O Jersey por ser um tecido que normalmente proporciona um melhor conforto ao utilizador e por suportar vários processos de lavagem/limpeza. Por último, a escolha do Algodão deveu-se ao facto de ser um material sustentável, mas também biodegradável, renovável e leve. [1, 2]

3.1.1. Preparação das Amostras

Em primeiro, corta-se um pedaço de cada tecido em forma retangular com um tamanho de aproximadamente $10 \times 2 \text{ cm}^2$ e em seguida repete-se o processo para o silício, mas desta vez em forma quadrada com um tamanho de cerca de $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$.

De seguida, realiza-se a limpeza dos substratos para garantir que as amostras tenham o mínimo de impurezas, para isso o TNT, o Jersey e o Algodão são colocados num recipiente em álcool durante 10 minutos e posteriormente são secos. No caso do Silício é colocado 10 minutos em acetona e em seguidas 10 minutos em álcool. Após este processo

estar concluído, cola-se o TNT, o Jersey e o Algodão no porta substratos com uma fita adesiva e o Silício com uma cola de prata, ambos com boas características para as temperaturas da câmara de pulverização.

3.1.2. Processo de Pulverização Catódica por Magnetrão

Os filmes foram depositados por pulverização catódica em magnetrão. Neste processo os iões energéticos (Ar^+) colidem com uma superfície alvo, (neste caso o Carbono (C) e o Cobre (Cu)), o que resultará na ejeção de átomos alvo. Para se restringir o movimento dos eletrões para a proximidade do alvo são utilizados ímanes, o que leva a um aumento da eficiência da ionização resultando num plasma denso na região do alvo, conseqüentemente há um aumento do bombardeamento iónico, levando a maiores taxas de pulverização e, portanto, maiores taxas de deposição no substrato.

Após a finalização do processo de preparação do porta substratos das amostras introduz-se o mesmo dentro da câmara de deposição, onde é necessário criar alto vácuo com uma pressão que varia entre 10^{-6} e 10^{-5} mbar, é utilizado um gás inerte, neste caso o Árgon com 21,9 sscm.

Para se proceder à limpeza dos alvos, liga-se a fonte do cobre, coloca-se o *shutter* em frente ao alvo de cobre e uma corrente é aplicada ao alvo durante 5 minutos, depois movimenta-se o *shutter* para a frente do alvo de carbono, liga-se a fonte de carbono e repete-se o processo durante 5 minutos. Em seguida, foi necessário ajustar a potência fornecida a ambos os alvos e colocar o *shutter* num local onde não estivesse entre o porta substratos e os alvos. Nas amostras de DLC e Cu, o tempo foi cerca de 90 segundos e de DLC de 195 segundos, de forma a conseguir-se uma espessura de aproximadamente 50 nm.

Chega-se ao valor para a espessura de 50 nm, uma vez que tem de ter em consideração a estabilidade do suporte têxtil, como este é pouco espesso não pode ser utilizada uma espessura de revestimento muito elevada, tendo em conta que o substrato neste caso é maleável, uma espessura elevada pode levar o mesmo a partir ou ao destacamento do filme.

Para se obter o tempo necessário para a espessura pretendida, foram realizadas deposições no silício de 1 hora para se obter um filme de DLC puro com uma maior espessura, onde o resultado foi em média $0.93\mu\text{m}/\text{hora}$, que corresponde a $930\text{ nm}/\text{hora}$.

Como a espessura que se queria alcançar era de aproximadamente 50 nm, chega-se então ao tempo necessário de deposição de 195 segundos.

De seguida, para o cálculo do tempo de deposições dos filmes de DLC com Cobre, em primeiro, foram realizadas deposições de apenas 30 minutos, uma vez que o cobre é mais denso logo é necessário menos tempo, onde se chegou a uma espessura média de 1005 nm, aproximadamente 1 μm . Concluiu-se assim que para uma espessura de 50 nm era necessário um tempo de deposição de 90 segundos.

Como o Cobre tem um taxa de pulverização inferior à Prata, como se pode observar na figura 3. Tendo em conta este fator foi realizada uma primeira aproximação para se saber a potência a aplicar ao alvo de Cobre, para em seguida se realizar novas deposições para as restantes percentagens. Como se pretendia ter teores de Cobre entre 8%at e 15%at esta variação foi obtida, como se pode observar na tabela 1, com o aumento da potência no alvo do Cobre e mantendo a potência aplicada ao alvo de Carbono.

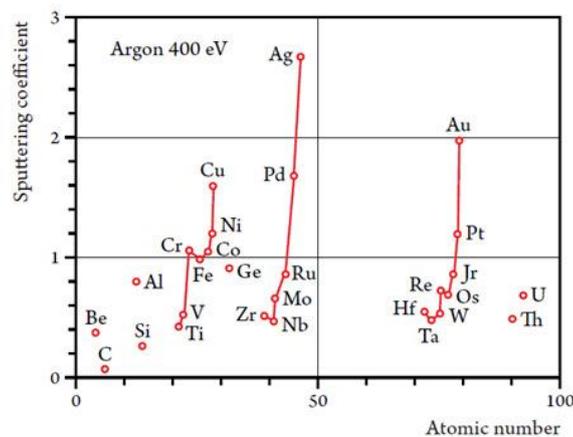


Figura 3: Taxa de pulverização catódica dos vários elementos químicos [41]

Tabela 1: Potências aplicadas aos alvos de carbono e cobre

Amostra	HiPIMS- DLC Potência (W)	DCMS-Cu Potência (W)
8Cu	1500	37
12Cu	1500	68
15Cu	1500	91

3.2. Técnicas de Caracterização

3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) e Espectrômetro de Raios X de Energia Dispersiva (EDS)

A microscopia eletrônica de varrimento (SEM) permite caracterizar a complexa microestrutura das amostras a várias escalas, devido à elevada resolução espacial (1 nanometro) e à extensa gama de ampliações (aproximadamente 20 vezes até 1000000 vezes) disponíveis. Adicionalmente, uma vez que a maioria dos instrumentos estão equipados com espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS), é também possível efetuar microanálises químicas locais, em áreas da imagem com menos de 1 μm de diâmetro. [42]

A microscopia eletrônica de varrimento (SEM) consiste na interação de um feixe focalizado de elétrons que interagem com a amostra para produzir uma imagem topográfica e uma composição relativa. Ao entrar em contacto com a amostra, o feixe focalizado de elétrons produz elétrons secundários, retrofundidos e raios X característicos, que são depois identificados pelos respetivos detetores e finalmente visualizados no monitor. A formação de imagens SEM está relacionada com a deteção de sinais recebidos das interações entre os sinais de elétrons e as amostras examinadas. [43]

A espectroscopia EDS está envolvida na deteção da composição elementar. Após a colisão com o feixe de elétrons, as amostras interagem com o feixe e produzem um raio X característico. Quando a amostra é bombardeada pelo feixe de elétrons, estes são ejetados dos átomos que compõe a superfície da amostra. As lacunas dos elétrons ejetados são preenchidas por elétrons de um estado superior e um raio-X é emitido para equilibrar a

diferença de energia entre os dois estados. Devido ao princípio de que nenhum elemento tem o mesmo espectro de emissão de raios-X, é possível diferenciá-los e medir a sua concentração na amostra. [43]

A morfologia da superfície foi examinada por um microscópio eletrônico de varrimento de emissão de campo (FESEM) ZEISS MERLIN Compact/VP compact. Este equipamento tem acoplado um EDS Oxford, X-MAXN para avaliar a composição química dos filmes. As medições foram efetuadas para superfície a 1KV e diferentes ampliações. No caso da análise EDS, as imagens para análise foram obtidas a 10KV, com uma ampliação de 50K. No caso da análise morfológica das amostras após os ensaios antibacterianos, as imagens foram adquiridas após o revestimento da superfície com ouro (apenas 2 segundos de deposição por *sputtering*) para tornar a superfície condutora, condições necessárias para realizar esta técnica.

3.2.2. Difração de Raio-X

A difração de raios-x (DRX) é uma técnica utilizada para caracterizar a estrutura cristalina dos materiais. É possível obter informações sobre a disposição dos átomos ou moléculas que compõe a sua estrutura, bem como as dimensões e orientações dos cristais presentes na sua superfície. [44]

Nesta técnica, um feixe de radiação raio x incide numa amostra e causa interferências na mesma, ou seja, quando os raios incidem sobre um cristal, ocorre a penetração do raio na rede cristalina, a partir disso, os raios x dispersam em várias direções, o que leva a interferências construtivas e destrutivas. [45] Quando a geometria dos raios x incidentes que colidem com a amostra satisfaz a Lei de Bragg, figura 4, as direções em que os raios x se dispersam são bem definidas e ocorre uma interferência construtiva, o que leva à formação de picos com uma determinada intensidade no difratograma de raio x. [46, 47] Como o comprimento de onda é conhecido e os ângulos em que ocorre a interferência construtiva são medidos, é possível determinar a distância entre os planos de rede do material. [47]

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (1)$$

Na Lei de Bragg, equação 1, n representa um integral, d corresponde à distância entre planos, λ o comprimento de onda dos raios X e θ o ângulo de difração. [46]

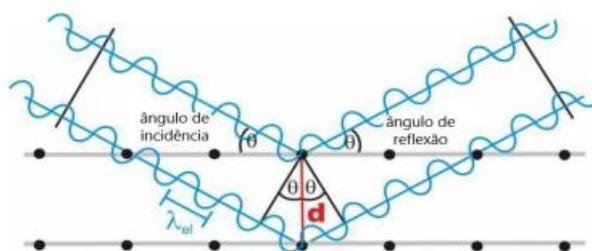


Figura 4: Lei de Bragg [48]

As amostras foram analisadas com o equipamento de difração de raio-X Rigaku SmartLab com ampola de cobre, operado a 40KV e 50mA, geometria rasante a 1°.

3.2.3. Ângulos de Contacto

O ângulo de contacto de uma gota de líquido sobre uma superfície sólida, figura 5, é definido pelo equilíbrio mecânico da gota sob a ação de três tensões: a tensão superficial sólido-vapor (γ_{sv}), a interfacial entre sólido-líquido (γ_{sl}) e a tensão superficial entre líquido-vapor (γ_{lv}). [49]

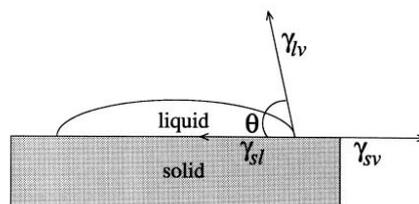


Figura 5: Ângulo de Contacto [49]

O ângulo de contacto, θ , é medido através da tangente de uma gota de líquido com a superfície sólida. E pode ser calculado através da equação 2. Os parâmetros apresentados na equação são definidos tendo em conta a composição química, a rugosidade da superfície sólida e as características do líquido. [49, 50]

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (2)$$

Quando θ é superior a 90° significa geralmente que a molhabilidade da superfície é desfavorável, pelo que o líquido minimiza o seu contacto com a superfície e forma uma gota compacta. Por outro lado, um ângulo de contacto inferior a 90° indica que a molhabilidade da superfície é favorável e que o líquido se espalha por uma área da superfície. [51]

3.2.4. Energia de Superfície

A tensão superficial ou energia de superfície é um fenómeno físico-químico relacionado com as interações moleculares de um fluido. [52] Num líquido, a tensão superficial deve-se ao facto de as moléculas à superfície estarem em contacto com um menor número de moléculas semelhantes aquelas presentes no meio líquido. Uma molécula em contacto com outras vizinhas está em menor estado de energia em relação à molécula em si, isto deve-se ao facto de as moléculas no interior da gota estão rodeadas por outras semelhantes, enquanto nas moléculas superficiais apenas acontece parcialmente, tendo consequentemente uma maior energia, figura 6. [53] Como o sistema tende para um equilíbrio, que corresponde à diminuição do nível energético, o líquido deve minimizar o número de moléculas à superfície. Consequentemente, os líquidos tendem a adotar formas que tornam mínima a área superficial. [52, 53]

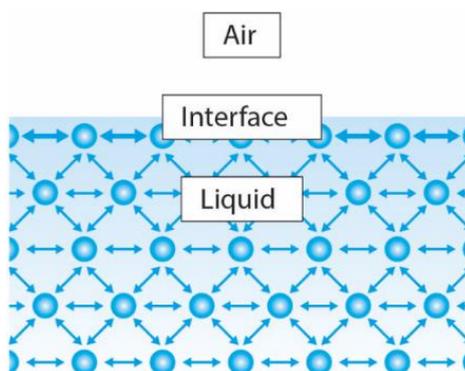


Figura 6: Representação das moléculas na gota em contacto com o ar [54]

Devido ao facto de não ser possível a tensão superficial ser medida diretamente, a sua avaliação tem de ser feita indiretamente, baseando-se principalmente em medições do ângulo de contacto e na sua interpretação.[52]

O método da gota sésil é um dos mais comuns e simples de se medir o ângulo de contacto. [55] Neste método, uma gota de um líquido é depositada sobre a superfície de um sólido por meio de uma seringa. [56] O procedimento é captado por uma câmara de alta resolução. O ângulo de contacto pode então ser determinado diretamente medindo o ângulo entre a tangente à superfície da gota no ponto de contacto com o sólido e a superfície.[53]

3.2.4.1. Teoria de OWRK

A energia livre de superfície de um sólido pode ser determinada através de vários métodos, mas é frequente o recurso ao método de Owens, Wendt, Rabel e Kaelble OWRK. Este método requer o uso de pelo menos dois líquidos, um principalmente polar e outro dispersivo, sendo água e diiodometano frequentemente utilizados. [53]

A energia livre de superfície é dividida em componentes dispersivas e polares. A componente polar engloba interações de Coulomb entre dipolos permanentes e entre dipolos permanentes e induzidos. A interação devido ao tempo de flutuação da distribuição de carga dentro das moléculas é chamada de interação dispersiva. [57, 58]

A energia de superfície (γ) é estabelecida pela soma das contribuições de ambos os componentes:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (3)$$

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p \quad (4)$$

Onde γ_s é a energia livre de superfície do sólido e γ_L é a tensão superficial do líquido, γ_s^d e γ_L^d representam as componentes dispersivas do sólido e do líquido, respetivamente, e γ_s^p e γ_L^p representam as componentes polares do sólido e do líquido, respetivamente. [53]

A energia livre interfacial entre sólido e líquido (γ_{SL}) pode ser determinada segundo o método de OWRK, considerando a média geométrica das contribuições polares e dispersivas do líquido e do sólido. [59]

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - 2 \cdot (\sqrt{\gamma_s^d + \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_s^p + \gamma_L^p}) \quad (5)$$

Com base nesta abordagem Owens, Wendt, Rabel e Kaelble desenvolveram uma equação linear em que o declive e a interseção são dadas pela raiz quadrada dos componentes polares e dispersivos. [58]

$$\frac{\gamma_L \cdot (1 + \cos(\theta))}{2 \cdot \sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (6)$$

3.2.5. Teste de Adesão

O teste da fita para revestimentos em tecidos é um procedimento importante para garantir a qualidade do material utilizado em peças de vestuário, móveis, tapetes e outras aplicações têxteis. Quando o resultado do teste é positivo, indica que o tecido possui um revestimento de alta resistência e durabilidade, que é capaz de suportar condições externas de uso. Para realizar o teste, uma fita adesiva é aplicada na superfície do tecido e, em seguida, é retirada com uma determinada força. [60]

O resultado é observado através da quantidade de revestimento que permanece no tecido e na fita, figura 7. Quando o revestimento permanece na superfície do tecido, isso indica que o mesmo possui uma boa aderência e que o revestimento não irá descascar ou desgastar com facilidade. Um resultado positivo no teste da fita é fundamental para garantir a durabilidade e a qualidade dos produtos têxteis. [60]

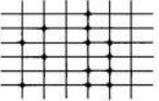
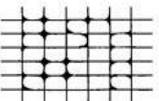
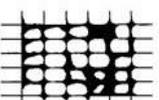
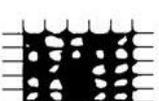
Classification	Surface of cross-cut areas from which listing has occurred. (Example for six parallel cuts.)	Rate of adhesion
5B	None	The edges of the cuts are completely smooth; none of the squares or the lattice are detached.
4B		Small flakes of coating are detached at intersections; less than 5% of the area is affected.
3B		Small flakes of coating are detached along edges and at intersections of cuts. The area affected is 5 to 15% of the lattice.
2B		The coating has flaked along the edges and at parts of the squares. The affected area is 15 to 35% of the lattice.
1B		The coating has flaked along the edges of cuts in large ribbons and entire squares have detached. The area affected is 35 to 65% of the lattice.
0B	Flaking and detachment in excess of 65%.	

Figura 7: Resultados possíveis no teste de adesão [61]

3.2.6. Teste Antibacteriano

Foram realizados testes de inibição, adaptados do teste de Kirby-Bauer, para determinar a difusão de Cobre a partir da superfície dos revestimentos. A atividade antibacteriana dos diferentes revestimentos foi testada contra a *Staphylococcus aureus*, que é frequentemente encontrada na pele e a *Klebsiella pneumoniae* que causa diferentes tipos de infecções associadas aos cuidados de saúde, incluindo infecções respiratórias como a pneumonia.

Estes testes foram feitos segundo dois métodos. Segundo o método ISO 20645:2004, células das estirpes referidas acima, armazenadas a 80°C em Tryptic Soy Broth (TSB, Merck) com 15% de glicerol foram cultivadas durante aproximadamente 36h em placas de *Tryptic Soy Agar* (TSA) e, em seguida, uma única colônia foi inoculada em 30ml e incubada durante 18h, a 37°C a 120 rpm. Posteriormente, a suspensão das células em cada estirpe foi ajustada para uma densidade ótica (DO) de cerca de 0,8 a 620 nm e devidamente diluída em TSB para uma concentração de 1×10^8 CFU ml⁻¹. De seguida, placas de Petri com cerca de 10 ml de TSA, foram preparadas. Depois adicionaram-se 10 ml de TSA arrefecido (<45°C) com 1 ml de células em suspensão. As amostras de tecidos, previamente esterilizadas por exposição de ± 1 h à luz UV em ambos os lados, foram colocadas separadamente sobre uma placa de ágar, com a superfície revestida em contacto com o ágar, e incubadas durante 24h a 37°C.

Segundo o método de espalhamento em placa, procedeu-se à inoculação de uma única colônia em 30 ml de TSB e incubou-se a 37°C durante 18h a 120 rpm. A suspensão celular obtida foi ajustada para uma DO de cerca de 0,8 a 620 nm e devidamente diluída em meio de cultura para uma concentração de 1×10^8 CFU/ml. Uma fração de células em suspensão (100 μ l) foi espalhada em placas de Petri, previamente preparada no meio de cultura TSA. As amostras previamente esterilizadas, por exposição a ± 1 h à luz UV em ambos os lados, foram colocadas separadamente sobre a placa de ágar, colocando a superfície revestida em contacto com o ágar. Procedeu-se à incubação durante 24h a 37 °C.

Após o teste da zona de inibição, as amostras foram retiradas e, cuidadosamente, lavadas três vezes com água destilada. As amostras foram desidratadas por imersão em soluções de concentração crescente de etanol: 70, 95 e 100% (v/v) durante 10, 10 e 20 minutos, respetivamente, e colocadas num exsiccador selado. De seguida, as amostras foram revestidas com ouro através da técnica de pulverização catódica e posteriormente

observadas por um microscópio de varrimento de emissão de campo (FESEM) ZEISS
 MERLIN Compact/VP compact.

4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos e a respetiva análise e discussão. O principal objetivo deste trabalho é avaliar a interação entre os tecidos e o revestimento Cu-DLC, avaliar a capacidade hidrofóbica e antimicrobiana das amostras e avaliar a sua viabilidade no futuro. Assim, em primeiro começa-se por analisar o processo de deposição nos três tecidos em estudo, Algodão, Jersey e TNT bem como a sua interação, sendo depois apresentados resultados relativamente ao desempenho hidrofóbico e antimicrobiano.

4.1. Análise Morfológica, Física e Química

Para confirmar que os valores de potência no alvo de cobre estavam corretos e as percentagens de cobre presentes nas amostras eram as desejadas recorreu-se ao EDS para se obter a composição elementar. Onde se chegou aos valores apresentados na Tabela 2, que confirmam os valores utilizados. Para confirmar ainda se as espessuras obtidas eram as esperadas recorreu-se ao SEM. Através da deposição por pulverização catódica no silício procedeu-se à análise através da secção transversal, onde se concluiu que todas as amostras tem uma espessura muito próxima de 50 nm. O aumento da taxa de deposição é coerente com o aumento da potência aplicada ao alvo de Cobre, que leva a um aumento da percentagem de Cobre na amostra.

Tabela 2: Parâmetros de deposição e composição química das amostras revestidas com DLC e CuDLC

Amostras	Potência no Cobre (W)	Cobre (%at)	Carbono (%at)	Espessura (nm)	Taxa de Deposição (nm/s)
DLC	-	-	100	51	0,26
8Cu	37	8	92	47	0,52
12Cu	68	12	88	49	0,54
15Cu	91	15	85	50	0,56

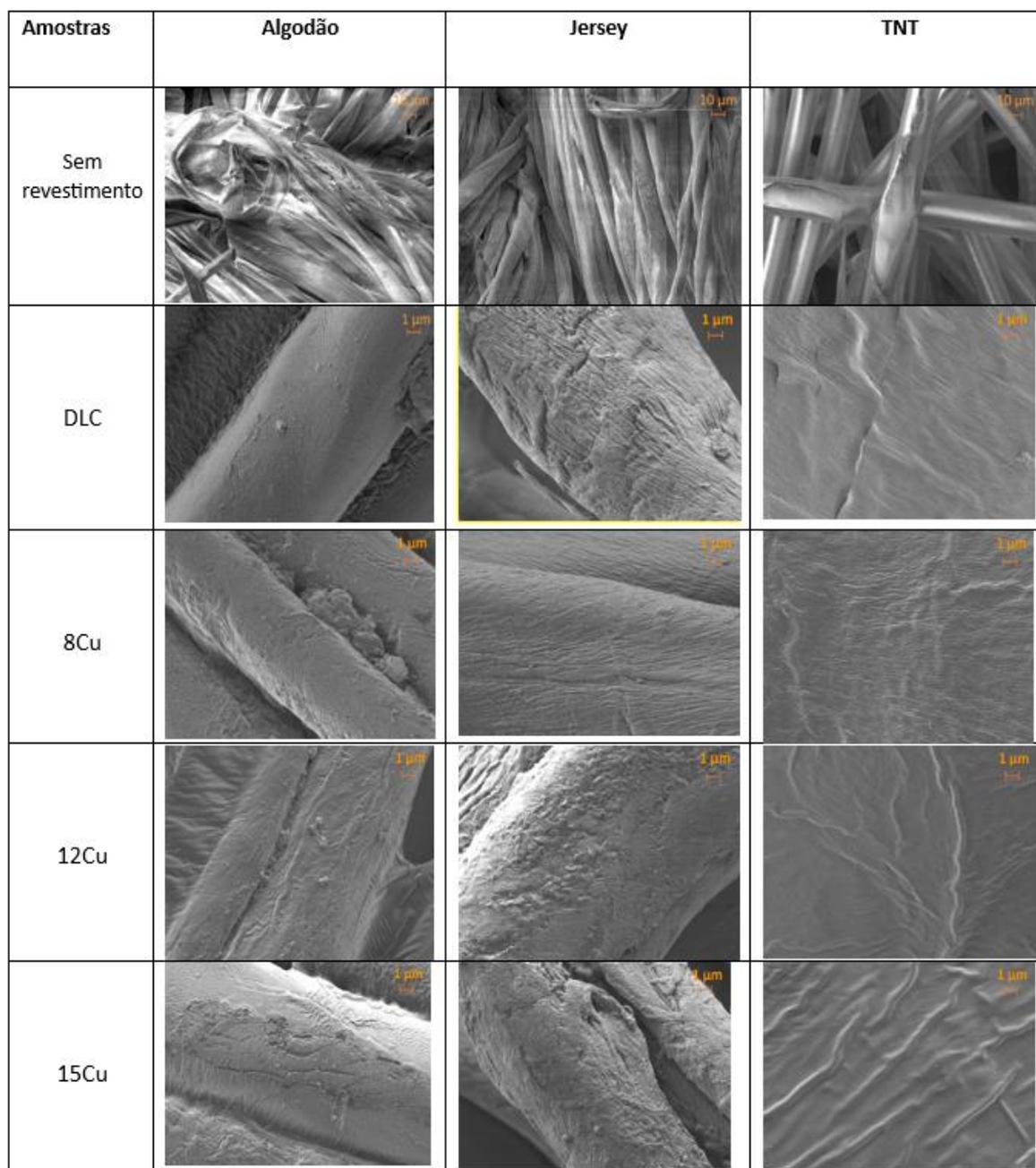


Figura 8: Imagem SEM dos diferentes substratos sem revestimento, apenas com DLC e com diferentes percentagens de cobre

Em seguida realizou-se a análise de SEM para caracterizar a morfologia das amostras. As imagens dos substratos sem revestimentos tem uma menor ampliação devido ao facto de os tecidos não serem bons condutores, logo não se consegue observar imagens com boa qualidade com uma maior ampliação. No casos do Tecido Não Tecido (TNT), é mais liso inicialmente e mantém essa morfologia com a adição tanto do DLC como das várias percentagens de Cobre e tem uma boa cobertura por parte do filme.

Ao comparar as imagens do substrato sem revestimento no Algodão e no Jersey, com as restantes imagens de SEM, verifica-se que a superfície do substrato parece ter mais rugosidade e a presença de camadas, o que indica que o revestimento está efetivamente presente.

Pode-se concluir através da análise das imagens que o processo de pulverização catódica não parece causar danos nas fibras. O facto de não se observar a presença de partículas de Cobre em nenhuma das imagens SEM dos substratos, pode ser consequência do facto das nanopartículas apresentarem um tamanho muito pequeno.

4.2. Difração de Raios-X

Na figura 9 pode-se verificar que a amostra de DLC é amorfa. Pela análise do espectro de Raios-X identifica-se um pequeno pico na amostra de 15CuDLC. Para melhor se perceber este pico foi depositada uma amostra teste com um excesso de Cobre de 40%at para se tentar fazer a difração Raio-X e identificar as estruturas cristalinas que se devia encontrar numa estrutura de DLC com excesso de Cobre

Através do ICDD-01-085-1326, relativo ao Cu, o XRD exhibe picos a aproximadamente $43,3^\circ$, $50,5^\circ$, $74,1^\circ$ e $89,9^\circ$ (*), correspondentes aos planos (111), (200), (220) e (311) da estrutura cúbica do Cobre, respetivamente.

Através do ICDD-01-077-0199, relativo ao Cu_2O , o XRD exhibe picos a aproximadamente $29,7^\circ$, $36,5^\circ$, $52,6^\circ$ e $61,6^\circ$ (o), correspondentes aos planos (110), (111), (211) e (220) da estrutura cúbica do Cu_2O , respetivamente.

Assim, pode-se concluir que a amostra com maior teor de Cobre (15%at) apenas regista um pequeno pico que poderá ser identificado como Cu_2O .

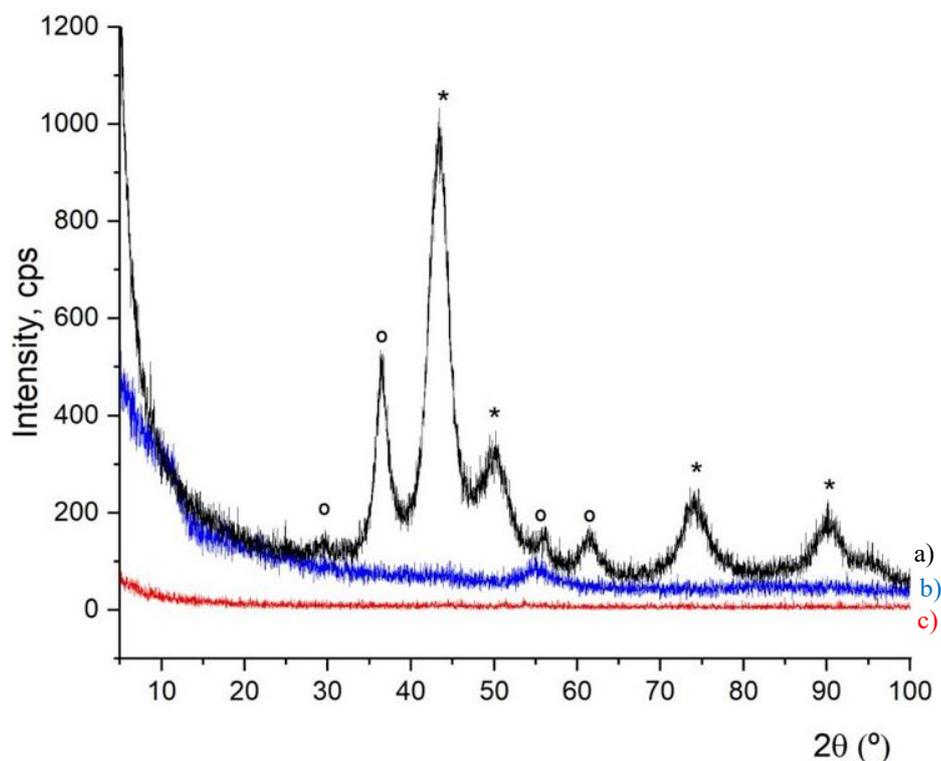


Figura 9: a) Amostra 40CuDLC b) Amostra 15CuDLC c) Amostra DLC

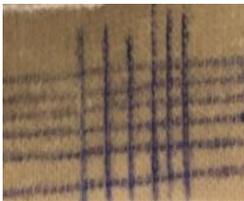
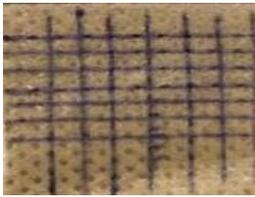
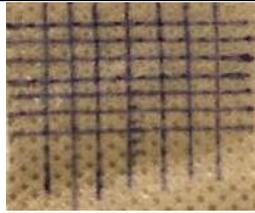
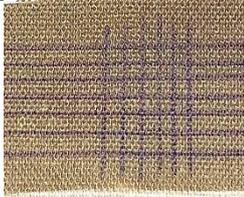
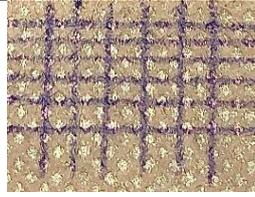
4.3. Teste de Adesão

A adesão do tecido é um fator muito importante a ter em conta, uma vez que se o resultado do teste for positivo garante que o tecido possui um revestimento de alta resistência e durabilidade, que é capaz de suportar as condições externas do uso.

Para isso, é necessário realizar o teste da fita, ISO 11644:1997, o resultado do mesmo corresponde a uma taxa de adesão 5B, Figura 7, que significa que os bordos dos cortes são completamente lisos e nenhum dos quadrados da grelha está destacado.

Como se pode concluir através da análise da Tabela 3, todos os tecidos com as diferentes percentagens de cobre tiveram uma boa adesão uma vez que a superfície se manteve inalterada.

Tabela 3: Resultados do teste de adesão das amostras de tecido

Amostras	Algodão	Jersey	TNT	Resultado
8Cu				5B
12Cu				5B
15Cu				5B

4.4. Ângulos de Contacto

Uma das propriedades pretendidas para as amostras em estudo é a hidrofobicidade. Para que uma superfície seja considerada hidrofóbica, como referido anteriormente, é necessário que o ângulo de contacto com a água seja superior a 90° , a superfície é considerada hidrofílica se o ângulo for inferior a 90° e super-hidrofóbica se o ângulo for superior a 150° .

A partir da Tabela 4, é possível observar que a adição do revestimento gerou os mesmos resultados nos três tecidos, o que significa que é fundamentalmente a composição química que rege, neste caso, a molhabilidade com água.

Pode-se então, concluir ainda que todos os substratos com revestimentos apresentam propriedades hidrofóbicas. Além disso, os tecidos de Algodão e Jersey ganham mais em termos de propriedades hidrofóbicas, uma vez que estes sem revestimento eram hidrofílicos, mas com a adição do revestimento passaram a ser hidrofóbicos.

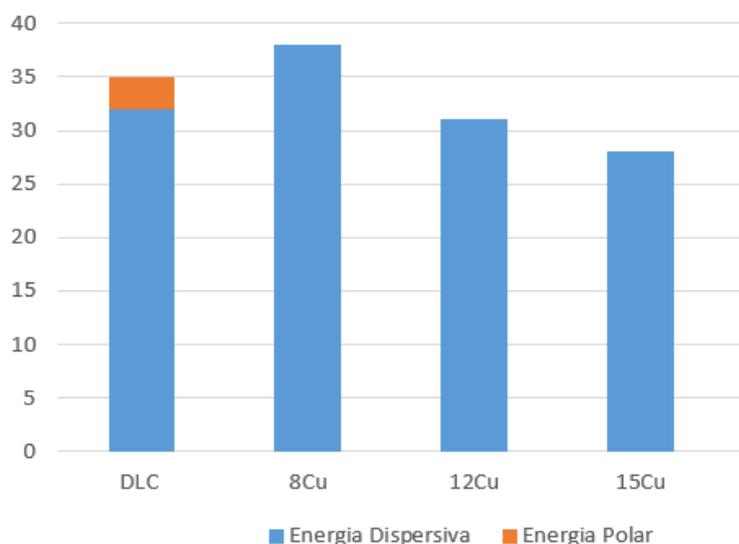
Tabela 4: Resultados dos testes de obtenção do valor dos ângulos de contacto

Amostra	Algodão	Jersey	Tecido não Tecido
Sem revestimento	57± 14	74 ± 8	112 ± 3
DLC	101 ± 2	112 ± 2	102 ± 1
8Cu	95 ± 2	115 ± 1	115 ± 7
12Cu	106± 1	100 ± 0	111± 6
15Cu	103 ± 1	111 ± 0	104 ± 3

4.5. Energia de Superfície

Para o cálculo da energia de superfície, neste ensaio, as medições são repetidas para quatro líquidos, água destilada, diiodometano, etilenoglicol e bromonaftaleno. Foram utilizados estes quatro solventes, devido ao facto de ser necessário no mínimo um solvente polar e outro apolar, para isso utilizou-se a água como polar, o bromonaftaleno como apolar e o diiodometano e etilenoglicol com polaridades intermédias.

A energia total resulta da soma da componente dispersiva com a componente polar, se a componente dispersiva for superior à componente polar a superfície é hidrofóbica se o contrário ocorrer é hidrofílica. Ao analisar a figura 10, pode-se concluir que a componente dispersiva é superior à polar em todos os casos e ao analisar a tabela 4 dos ângulos de contacto confirma-se que as superfícies são hidrofóbicas.


Figura 10: Análise da energia de superfície

4.6. Testes Antibacterianos

Ao analisar as figuras 11 e 12 da bactéria *S. aureus*, pode-se observar que a quantidade de bactérias diminuiu em ambos os métodos, porém não desapareceu totalmente. Em relação às figuras 13 e 14 da bactéria *K. pneumoniae*, nas imagens são visíveis no método de espalhamento um número elevado de bactérias e quase não há diferença entre o tecido com ou sem revestimento. Por outro lado, no método ISO 20645:2004, o número de bactérias é mais reduzido. No que diz respeito aos testes antibacterianos, os resultados obtidos não foram os esperados, uma vez que a amostra não apresentou propriedades antibacterianas.

Num estudo foram escolhidas duas estirpes para fazer a análise antibacteriana de Cu-ZrN, porém os testes de halo em relação aos filmes dopados revelaram que nenhuma amostra apresentava propriedades antibacterianas, mesmo as amostras com elevado teor de cobre. No entanto, após a realização de uma ativação de cobre, após a realização do teste do halo observou-se uma ausência total de bactérias na superfície da amostra. De acordo com este estudo, é possível obter ação antibacteriana em revestimentos de Cu-ZrON após saturação em meio oxidativo (NaOCl) promovendo a formação de CuO. [63]

Outro estudo mostra que nanocompósitos de Cu misturados com TiO₂ e ZrO₂ sobre têxteis e polímeros obtêm propriedades antibacterianas. [62]

Através destes estudos, pode-se concluir que o óxido de cobre pode ser a solução para combinar propriedades antibacterianas com um elemento sustentável e de baixo custo, como o cobre. [64]

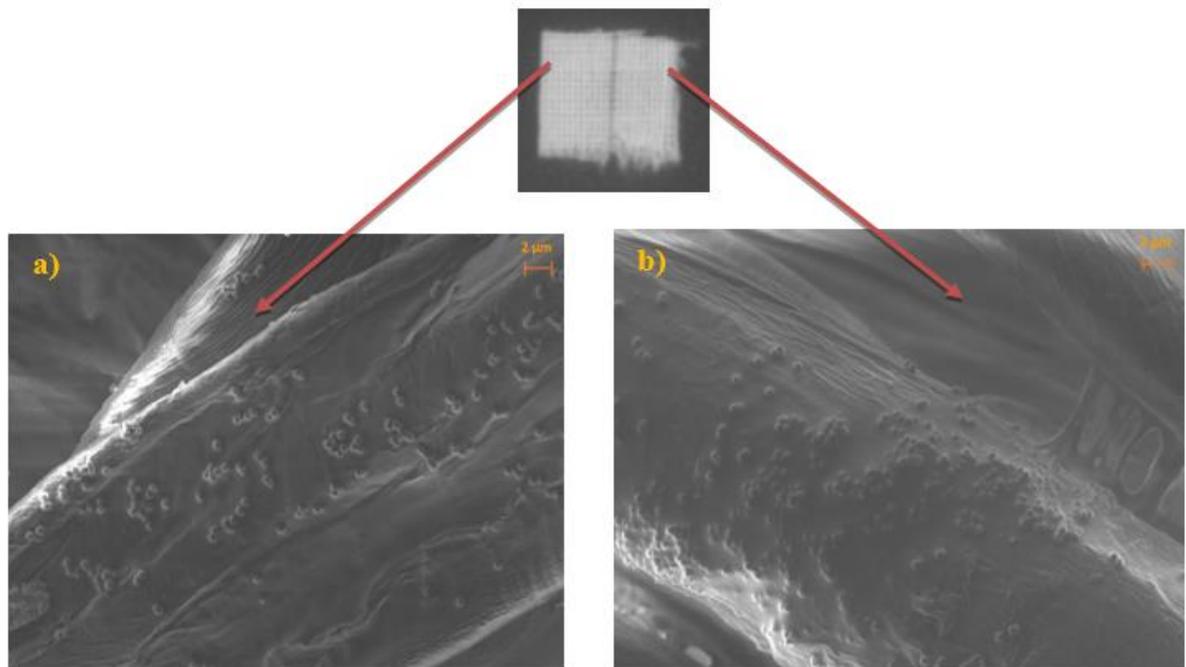


Figura 11:Algodão sem revestimento com *S aureus* a) Método de Espalhamento b) Método ISO 20645:2004

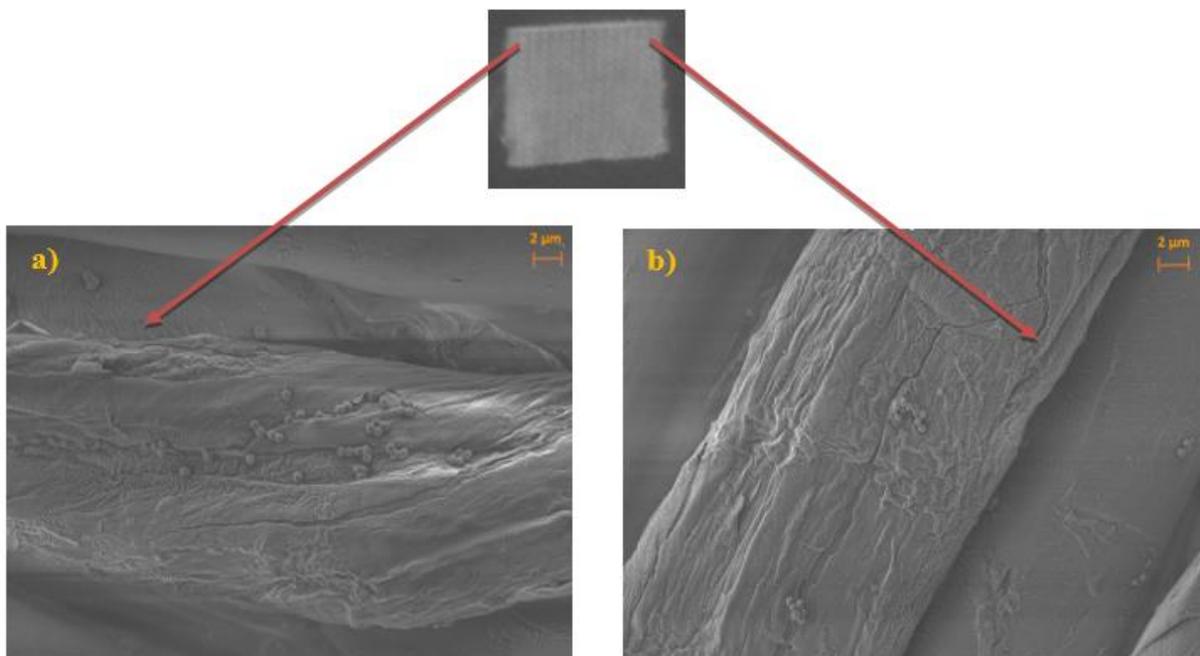


Figura 12:Algodão com Revestimento (15Cu) com *S aureus* a) Método de Espalhamento b) Método ISO 20645:2004

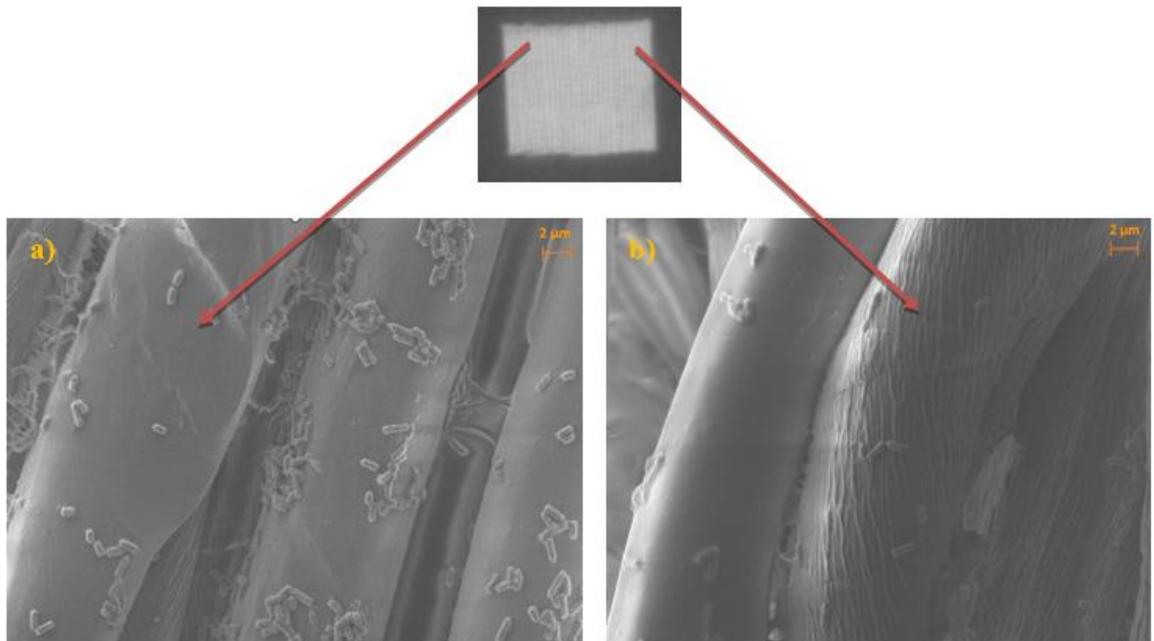


Figura 13:Algodão sem Revestimento com *K pneumoniae* a) Método de Espalhamento b) Método ISO 20645:2004

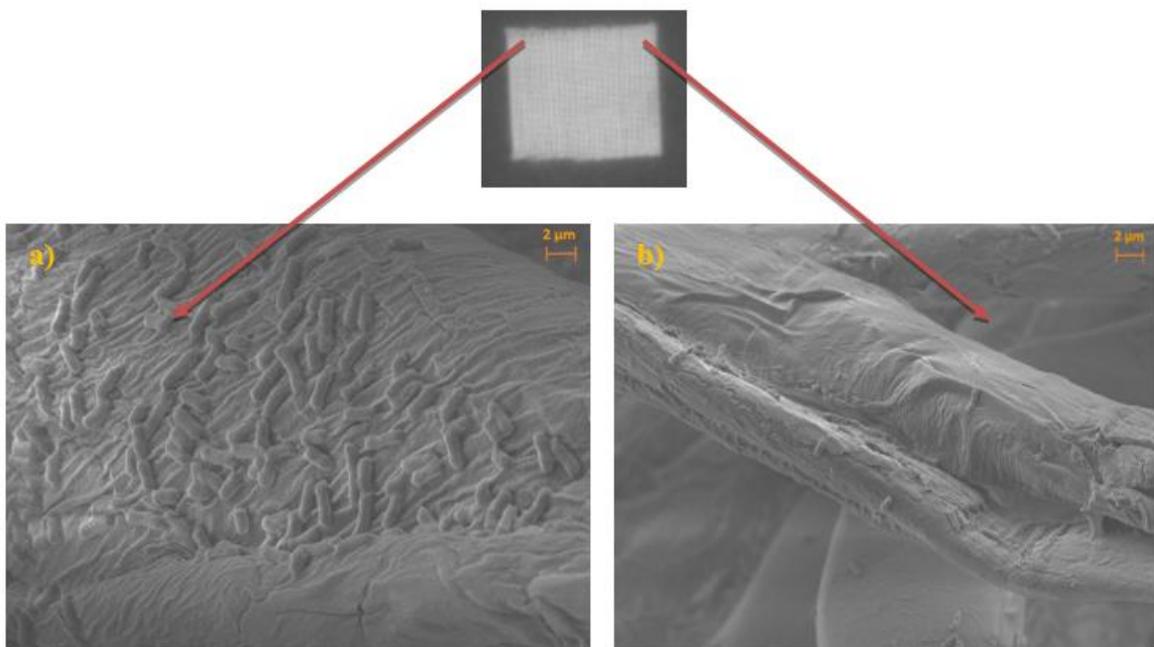


Figura 14:Algodão com Revestimento (15Cu) com *K pneumoniae* a) Método de Espalhamento b) Método ISO 20645:2004

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

O trabalho desta dissertação teve como objetivo desenvolver revestimentos antimicrobianos, com uma boa adesão e hidrofobicidade para revestimentos de uso hospitalar. Nos três tecidos escolhidos, Algodão, Jersey e Tecido Não Tecido (TNT) foram depositados revestimentos apenas com DLC e revestimentos com DLC e diferentes percentagens de Cobre, através de o método de pulverização catódica em modo DC e HiPIMS. Os revestimentos foram alvo de uma análise morfológica, física e química.

Após a análise dos resultados obtidos ao longo do projeto é possível concluir que o Processo de Pulverização Catódica por Magnetrão pode ser utilizado nos tecidos, e com alguns bons resultados, uma vez que as fibras têxteis não parecem ser danificadas no processo e os revestimentos apresentam uma boa adesão.

Além disso, outro objetivo que era conferir propriedades hidrofóbicas aos substratos também foi alcançado, uma vez que os três tecidos adquiriram essa propriedade, com o Algodão e o Jersey a passarem de propriedades hidrofílicas para hidrofóbicas. Por outro lado, as propriedades antibacterianas não foram obtidas em nenhum dos três tecidos.

Conclui-se assim que as percentagens de cobre utilizadas não conseguem conferir aos tecidos propriedades antimicrobianas, isso pode se dever ao facto de a espessura do revestimento ser muito fina ou as percentagens serem muito baixas.

Porém estudos mostram que o óxido de cobre pode ser a solução, pois é possível obter ação bacteriana em revestimentos onde se promove a formação de CuO, para além disso, é um elemento sustentável e de baixo custo.

Para trabalhos futuros, poderia ser realizado um estudo acerca da utilização do óxido de cobre e concluir se o objetivo de promover características antimicrobianas era atingido mantendo a boa adesão e a hidrofobicidade dos revestimentos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. Miguel, L. Antunes, E. De, S. Ferreira, and S. Cruz, “Thesis developed within the Integrated Master’s Program in Biomedical Engineering with Specialization in Biomaterials supervised by Doctor Fábio,” 2021.
- [2] A. Rohani Shirvan and A. Nouri, “Medical textiles,” *Advances in Functional and Protective Textiles*, pp. 291–333, 2020, doi: 10.1016/B978-0-12-820257-9.00013-8.
- [3] C. Liu, Q. Zhao, Y. Liu, S. Wang, and E. W. Abel, “Reduction of bacterial adhesion on modified DLC coatings,” *Colloids Surf B Biointerfaces*, vol. 61, no. 2, pp. 182–187, Feb. 2008, doi: 10.1016/J.COLSURFB.2007.08.008.
- [4] H. Morris and R. Murray, “Medical textiles,” *Textile Progress*, vol. 52, no. 1–2, pp. 1–127, 2020, doi: 10.1080/00405167.2020.1824468.
- [5] D. S. Morais, R. M. Guedes, and M. A. Lopes, “Antimicrobial approaches for textiles: From research to market,” *Materials*, vol. 9, no. 6, Jun. 2016, doi: 10.3390/MA9060498.
- [6] P. Thomas *et al.*, “Bacteria and Viruses,” 2004, Accessed: Apr. 18, 2023. [Online]. Available: <http://www.gale.com>
- [7] A. Raquel Costa Assunção, D. Frederico Álvaro Sequeira Nogueira Co-orientador, and D. Isabel Cristina Aguiar de Sousa Silva Gouveia, “UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR Engenharia Revestimentos à base de cobre e a sua influência no comportamento das bactérias”.
- [8] “Fissão Binária Na Divisão Celular Ilustração do Vetor - Ilustração de diagrama, bactérias: 213034400.” <https://pt.dreamstime.com/fiss%C3%A3o-bin%C3%A1ria-na-divis%C3%A3o-celular-processo-de-da-reprodu%C3%A7%C3%A3o-nas-fases-diagrama-dos-passos-c%C3%B3pia-e-do-cromossoma-das-paredes-image213034400> (accessed Jul. 26, 2023).
- [9] X. Zhang, L. Wang, and E. Levänen, “Superhydrophobic surfaces for the reduction of bacterial adhesion,” *RSC Adv*, vol. 3, no. 30, pp. 12003–12020, Aug. 2013, doi: 10.1039/C3RA40497H.
- [10] M. Katsikogianni, Y. F. Missirlis, L. Harris, and J. Douglas, “Concise review of mechanisms of bacterial adhesion to biomaterials and of techniques used in estimating bacteria-material interactions,” *Eur Cell Mater*, vol. 8, pp. 37–57, 2004, doi: 10.22203/ECM.V008A05.
- [11] F. Song, H. Koo, and D. Ren, “Effects of material properties on bacterial adhesion and biofilm formation,” *J Dent Res*, vol. 94, no. 8, pp. 1027–1034, Aug. 2015, doi: 10.1177/0022034515587690.
- [12] R. M. Donlan, “Biofilms: Microbial life on surfaces,” *Emerg Infect Dis*, vol. 8, no. 9, pp. 881–890, 2002, doi: 10.3201/EID0809.020063.
- [13] O. Sharifahmadian, H. R. Salimijazi, M. H. Fathi, J. Mostaghimi, and L. Pershin, “Relationship between surface properties and antibacterial behavior of wire arc spray copper coatings,” *Surf Coat Technol*, vol. 233, pp. 74–79, Oct. 2013, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2013.01.060.
- [14] D. Knittel and E. Schollmeyer, “Technologies for a new century. surface modification of fibres,” *Journal of the Textile Institute*, vol. 91, no. 3, pp. 151–165, 2000, doi: 10.1080/00405000008659548.

- [15] Q. Wei, Y. Xu, and Y. Wang, “Textile surface functionalization by physical vapor deposition (PVD),” *Surface Modification of Textiles*, pp. 58–90, 2009, doi: 10.1533/9781845696689.58.
- [16] S. Luo and W. J. Van Ooij, “Surface modification of textile fibers for improvement of adhesion to polymeric matrices: A review,” *J Adhes Sci Technol*, vol. 16, no. 13, pp. 1715–1735, 2002, doi: 10.1163/156856102320396102.
- [17] D. Tessier, “Surface modification of biotextiles for medical applications,” *Biotextiles As Medical Implants*, pp. 137–156, 2013, doi: 10.1533/9780857095602.1.137.
- [18] J. Robertson, “Diamond-like amorphous carbon”.
- [19] B. Zhou *et al.*, “Structure and optical properties of Cu-DLC composite films deposited by cathode arc with double-excitation source,” *Diam Relat Mater*, vol. 69, pp. 191–197, Oct. 2016, doi: 10.1016/J.DIAMOND.2016.09.004.
- [20] A. Zeng, V. F. Neto, J. J. Gracio, and Q. H. Fan, “Diamond-like carbon (DLC) films as electrochemical electrodes,” *Diam Relat Mater*, vol. 43, pp. 12–22, 2014, doi: 10.1016/J.DIAMOND.2014.01.003.
- [21] Q. Zeng and Z. Ning, “High-temperature tribological properties of diamond-like carbon films: A review,” *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. 60, no. 1, pp. 276–292, Jan. 2021, doi: 10.1515/RAMS-2021-0028.
- [22] W. Ma, A. J. Ruys, and H. Zreiqat, “Diamond-like carbon (DLC) as a biocompatible coating in orthopaedic and cardiac medicine,” *Cellular Response to Biomaterials*, pp. 391–426, 2008, doi: 10.1533/9781845695477.2.391.
- [23] “3 Deposição e Caracterização dos Filmes”.
- [24] J. Vetter, “60years of DLC coatings: Historical highlights and technical review of cathodic arc processes to synthesize various DLC types, and their evolution for industrial applications,” *Surf Coat Technol*, vol. 257, pp. 213–240, Oct. 2014, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2014.08.017.
- [25] F. Z. Cui and D. J. Li, “A review of investigations on biocompatibility of diamond-like carbon and carbon nitride films,” *Surf Coat Technol*, vol. 131, no. 1–3, pp. 481–487, 2000, doi: 10.1016/S0257-8972(00)00809-4.
- [26] A. Erdemir and C. Donnet, “Tribology of diamond-like carbon films: Recent progress and future prospects,” *J Phys D Appl Phys*, vol. 39, no. 18, Sep. 2006, doi: 10.1088/0022-3727/39/18/R01.
- [27] F. De and S. Mazuco, “Universidade de São Paulo- Escola Politécnica Departamento de Engenharia Mecânica”.
- [28] F. Ricardo Vieira Ribeiro, P. Doutora Marta Cristina Cardoso de Oliveira Orientadores, P. Doutor Albano Augusto Cavaleiro Rodrigues de Carvalho Investigadora Noora Kristiina Alves de Sousa Manninen Vogal, and P. Doutor Amílcar Lopes Ramalho, “Estudo do Comportamento Tribológico de filmes DLC dopados com Ag,” 2012.
- [29] C. Liu, Q. Zhao, Y. Liu, S. Wang, and E. W. Abel, “Reduction of bacterial adhesion on modified DLC coatings,” *Colloids Surf B Biointerfaces*, vol. 61, no. 2, pp. 182–187, Feb. 2008, doi: 10.1016/J.COLSURFB.2007.08.008.
- [30] S. Fernando, T. Gunasekara, and J. Holton, “Antimicrobial Nanoparticles: applications and mechanisms of action,” *Sri Lankan Journal of Infectious Diseases*, vol. 8, no. 1, pp. 2–11, 2018, doi: 10.4038/sljid.v8i1.8167.
- [31] Y. H. Chan, C. F. Huang, K. L. Ou, and P. W. Peng, “Mechanical properties and antibacterial activity of copper doped diamond-like carbon films,” *Surf Coat*

- Technol*, vol. 206, no. 6, pp. 1037–1040, Dec. 2011, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2011.07.034.
- [32] “Vista do cobre como superfície de contato antimicrobiano e sua potencial aplicação na medicina.” <https://rvz.emnuvens.com.br/rvz/article/view/865/462> (accessed Apr. 18, 2023).
- [33] “Vista de Nanotecnología del cobre.” <https://revistas.udd.cl/index.php/BDI/article/view/175/149> (accessed Apr. 18, 2023).
- [34] N. C. Cady, J. L. Behnke, and A. D. Strickland, “Copper-based nanostructured coatings on natural cellulose: Nanocomposites exhibiting rapid and efficient inhibition of a multi-drug resistant wound pathogen, *A. baumannii*, and mammalian cell biocompatibility in vitro,” *Adv Funct Mater*, vol. 21, no. 13, pp. 2506–2514, Jul. 2011, doi: 10.1002/ADFM.201100123.
- [35] F. A. Sheikh, M. A. Kanjwal, S. Saran, W. J. Chung, and H. Kim, “Polyurethane nanofibers containing copper nanoparticles as future materials,” *Appl Surf Sci*, vol. 257, no. 7, pp. 3020–3026, 2011, doi: 10.1016/J.APSUSC.2010.10.110.
- [36] O. Sharifahmadian, H. R. Salimijazi, M. H. Fathi, J. Mostaghimi, and L. Pershin, “Relationship between surface properties and antibacterial behavior of wire arc spray copper coatings,” *Surf Coat Technol*, vol. 233, pp. 74–79, Oct. 2013, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2013.01.060.
- [37] M. " Presenta, J. María, and G. Pacheco, “Síntesis de nanopartículas de cobre mediante novedosa ruta química "Tesis que como Requisito para obtener el Grado de Doctor en Ciencia”.
- [38] “Vista de Síntesis de nanopartículas de cobre para el control de hongos fitopatógenos.” <https://revistas.eciperu.net/index.php/ECIPERU/article/view/127/122> (accessed Apr. 18, 2023).
- [39] M. Vincent, R. E. Duval, P. Hartemann, and M. Engels-Deutsch, “Contact killing and antimicrobial properties of copper,” *J Appl Microbiol*, vol. 124, no. 5, pp. 1032–1046, May 2018, doi: 10.1111/JAM.13681.
- [40] M. Vincent, P. Hartemann, and M. Engels-Deutsch, “Antimicrobial applications of copper,” *Int J Hyg Environ Health*, vol. 219, no. 7, pp. 585–591, Oct. 2016, doi: 10.1016/J.IJHEH.2016.06.003.
- [41] “Sputtering versus the atomic number of the target for 400 eV Ne +... | Download Scientific Diagram.” https://www.researchgate.net/figure/Sputtering-versus-the-atomic-number-of-the-target-for-400-eV-Ne-projectiles-from_fig5_8405559 (accessed Jul. 26, 2023).
- [42] C. Costa and P. A. Carvalho, “DiFusion View project Green and Sustainable Conversion of Carbon Dioxide View project,” 2009, Accessed: May 08, 2023. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/235224580>
- [43] M. Abd Mutalib, M. A. Rahman, M. H. D. Othman, A. F. Ismail, and J. Jaafar, “Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy,” *Membrane Characterization*, pp. 161–179, Feb. 2017, doi: 10.1016/B978-0-444-63776-5.00009-7.
- [44] Y. Lee and E. H. Choi, “Exclusive facial porokeratosis: Histopathologically showing follicular cornoid lamellae,” *Journal of Dermatology*, vol. 38, no. 11, pp. 1072–1075, Nov. 2011, doi: 10.1111/J.1346-8138.2011.01260.X.

- [45] “Vista do Raios X Aplicados à Arqueometria.” <https://periodicos.set.edu.br/facipesaude/article/view/1716/918> (accessed May 09, 2023).
- [46] “Vista do A Difração de Raios X: uma Técnica de Investigação da Estrutura Cristalina de Materiais.” http://ojs.rpqsenai.org.br/index.php/rpq_n1/article/view/577/506 (accessed May 09, 2023).
- [47] R. Hinrichs, “Capítulo 11 Difração de raios X com incidência rasante (GIXRD)”.
- [48] “Illustration of constructive interference between X-ray photons... | Download Scientific Diagram.” https://www.researchgate.net/figure/Figure-2-28-Illustration-of-constructive-interference-between-X-ray-photons-according_fig23_282003599 (accessed Jul. 26, 2023).
- [49] D. Y. Kwok and A. W. Neumann, “Contact angle measurement and contact angle interpretation,” *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 81, no. 3, pp. 167–249, Sep. 1999, doi: 10.1016/S0001-8686(98)00087-6.
- [50] A. B. D. Cassie, “Contact angles,” *Discuss Faraday Soc*, vol. 3, pp. 11–16, 1948, doi: 10.1039/DF9480300011.
- [51] Y. Yuan and T. R. Lee, “Contact angle and wetting properties,” *Springer Series in Surface Sciences*, vol. 51, no. 1, pp. 3–34, 2013, doi: 10.1007/978-3-642-34243-1_1.
- [52] A. Victor, “Surface treatment of titanium with antibacterial properties for biomedical applications”.
- [53] S. Filipa and A. Santos, “Efeito do revestimento nas propriedades das rolhas de cortiça”.
- [54] “Surface Tension | Measurements.” <https://www.biolinscientific.com/measurements/surface-tension> (accessed Jul. 26, 2023).
- [55] L. Guilherme and Z. Sindorski, “Ângulo de Contato e Rugosidade de Madeiras, uma breve revisão,” *Revista Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)*, vol. 11, no. 1, pp. 1–11, Apr. 2020, doi: 10.12953/2177-6830/rcm.v11n1p1-11.
- [56] J. Sinézio and C. Campos, “Modificação do ângulo de contato de amostras de borracha natural submetida a tratamento por descarga corona” Polymers physical-chemical properties View project ‘Alternative control for the control of postharvest diseases in fruits’ View project”, Accessed: May 31, 2023. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/267806874>
- [57] Rute, “Modificação superficial de uma poliuretana para preparação de válvulas cardíacas”.
- [58] G. Cappelletti *et al.*, “Wettability of bare and fluorinated silanes: A combined approach based on surface free energy evaluations and dipole moment calculations,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 389, no. 1, pp. 284–291, Jan. 2013, doi: 10.1016/J.JCIS.2012.09.008.
- [59] J. Sara and M. Pereira, “Otimização de revestimentos poliméricos em rolhas de cortiça natural,” 2014, Accessed: Jun. 01, 2023. [Online]. Available: <https://ria.ua.pt/handle/10773/13276>
- [60] “ISO 11644:1993 - Leather — Test for adhesion of finish.” <https://www.iso.org/standard/19573.html> (accessed May 30, 2023).
- [61] “Adhesion Testing | Product Quality | Skycoat.” <https://www.skycoat.com/quality-room/adhesion-testing/> (accessed Jul. 26, 2023).

- [62] J. D. Castro, M. J. Lima, and S. Carvalho, “Wetting and corrosion properties of Cu_xO_y films deposited by magnetron sputtering for maritime applications,” *Appl Surf Sci*, vol. 584, p. 152582, May 2022, doi: 10.1016/J.APSUSC.2022.152582.
- [63] J. D. Castro, M. J. Lima, I. Carvalho, M. Henriques, and S. Carvalho, “Cu oxidation mechanism on Cu-Zr(O)N coatings: Role on functional properties,” *Appl Surf Sci*, vol. 555, p. 149704, Jul. 2021, doi: 10.1016/J.APSUSC.2021.149704.
- [64] J. D. Castro, M. J. Lima, and S. Carvalho, “Wetting and corrosion properties of Cu_xO_y films deposited by magnetron sputtering for maritime applications,” *Appl Surf Sci*, vol. 584, p. 152582, May 2022, doi: 10.1016/J.APSUSC.2022.152582.

